

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. Januar 2001 (25.01.2001)

PCT

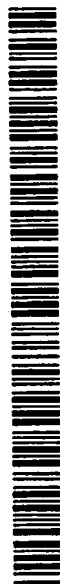
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/05929 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: C11D 17/00, 17/04 (72) Erfinder: HOLDERBAUM, Thomas; Holbeinstrasse 11, D-40789 Monheim (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/06321 (81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BR, CN, CZ, HU, ID, IL, IN, JP, KR, MX, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, ZA.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 5. Juli 2000 (05.07.2000) (84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 199 32 765.3 14. Juli 1999 (14.07.1999) DE
- (71) Anmelder: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE).

Veröffentlicht:

— Mit internationalem Recherchenbericht.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.



WO 01/05929 A1

(54) Title: DETERGENT MOULDED BODIES AND LINED CLEANSING AGENTS

(54) Bezeichnung: BEFÜLLTE WASCH- UND REINIGUNGSMITTELFORMKÖRPER

(57) Abstract: The invention concerns a method which consists in inserting liquid, gel, pasty or particulate ingredients in the cavity of a compacted moulded body, then in closing the cavity with a film to prevent the ingredients from being temperature- and pressure-stressed so as to increase the number of possible formulations, even in cases where there is incompatibility of use between the different ingredients.

(57) Zusammenfassung: Durch Einfügen flüssiger, gelförmiger, pastöser oder partikelförmiger Inhaltsstoffe in eine Kavität eines vorverpreßten Formkörpers und anschließendes Verschließen der Kavität mit einer Folie läßt sich die Temperatur- und Druckbelastung der Inhaltsstoffe ausschließen und die Rezepturvvielfalt auch bei Einsatz miteinander unverträglicher Inhaltsstoffe steigern.

„Befüllte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper“

Die vorliegende Erfindung betrifft Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Anwendung.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind im Stand der Technik breit beschrieben und erfreuen sich beim Verbraucher wegen der einfachen Dosierung zunehmender Beliebtheit. Tablettierte Reinigungsmittel haben gegenüber pulverförmigen Produkten eine Reihe von Vorteilen: Sie sind einfacher zu dosieren und zu handhaben und haben aufgrund ihrer kompakten Struktur Vorteile bei der Lagerung und beim Transport. Es existiert daher ein äußerst breiter Stand der Technik zu Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, der sich auch in einer umfangreichen Patentliteratur niederschlägt. Schon früh ist dabei den Entwicklern tablettentförmiger Produkte die Idee gekommen, über unterschiedlich zusammengesetzte Bereiche der Formkörper bestimmte Inhaltsstoffe erst unter definierten Bedingungen im Wasch- oder Reinigungsgang freizusetzen, um so den Reinigungserfolg zu verbessern. Hierbei haben sich neben den aus der Pharmazie hinlänglich bekannten Kern/Mantel-Tabletten und Ring/Kern-Tabletten insbesondere mehrschichtige Formkörper durchgesetzt, die heute für viele Bereiche des Waschens und Reinigens oder der Hygiene angeboten werden. Auch die optische Differenzierung der Produkte gewinnt zunehmend an Bedeutung, so daß einphasige und einfarbige Formkörper auf dem Gebiet des Waschens und Reinigens weitgehend von mehrphasigen Formkörpern verdrängt wurden. Marktüblich sind derzeit zweischichtige Formkörper mit einer weißen und einer gefärbten Phase oder mit zwei unterschiedlich gefärbten Schichten. Daneben existieren Punktabletten, Ringkerntabletten, Manteltabletten usw., die derzeit eine eher untergeordnete Bedeutung haben.

Mehrphasige Reinigungstabletten für das WC werden beispielsweise in der **EP 055 100** (Jeyes Group) beschrieben. Diese Schrift offenbart Toilettenreinigungsmittelblöcke, die

einen geformten Körper aus einer langsam löslichen Reinigungsmittelzusammensetzung umfassen, in den eine Bleichmitteltablette eingebettet ist. Diese Schrift offenbart gleichzeitig die unterschiedlichsten Ausgestaltungsformen mehrphasiger Formkörper. Die Herstellung der Formkörper erfolgt nach der Lehre dieser Schrift entweder durch Einsetzen einer verpreßten Bleichmitteltablette in eine Form und Umgießen dieser Tablette mit der Reinigungsmittelzusammensetzung, oder durch Eingießen eines Teils der Reinigungsmittelzusammensetzung in die Form, gefolgt vom Einsetzen der verpreßten Bleichmitteltablette und eventuell nachfolgendes Übergießen mit weiterer Reinigungsmittelzusammensetzung.

Auch die **EP 481 547** (Unilever) beschreibt mehrphasige Reinigungsmittelformkörper, die für das maschinelle Geschirrspülen eingesetzt werden sollen. Diese Formkörper haben die Form von Kern/Mantel-Tabletten und werden durch stufenweises Verpressen der Bestandteile hergestellt: Zuerst erfolgt die Verpressung einer Bleichmittelzusammensetzung zu einem Formkörper, der in eine mit einer Polymerzusammensetzung halbgefüllte Matrice eingelegt wird, die dann mit weiterer Polymerzusammensetzung aufgefüllt und zu einem mit einem Polymermantel versehen Bleichmittelformkörper verpreßt wird. Das Verfahren wird anschließend mit einer alkalischen Reinigungsmittelzusammensetzung wiederholt, so daß sich ein dreiphasiger Formkörper ergibt.

Ein anderer Weg zur Herstellung optisch differenzierter Wasch- und Reinigungsmittelformkörper wird in den internationalen Patentanmeldungen **WO99/06522**, **WO99/27063** und **WO99/27067** (Procter&Gamble) beschrieben. Nach der Lehre dieser Schriften wird ein Formkörper bereitgestellt, der eine Kavität aufweist, die mit einer erstarrenden Schmelze befüllt wird. Alternativ wird ein Pulver eingefüllt und mittels einer Coatingschicht in der Kavität befestigt. Allen drei Anmeldungen ist gemeinsam, daß der die Kavität ausfüllende Bereich nicht verpreßt sein soll, da auf diese Weise druckempfindliche Inhaltsstoffe geschont werden sollen.

Der im Stand der Technik beschreibende Weg, Schmelzen zu bereiten, in die Tabletten eingelegt werden oder die in Formkörper eingegossen werden, beinhaltet eine thermische Belastung der Inhaltsstoffe in den Schmelzen. Zusätzlich erfordert die exakte Dosierung

flüssiger bis pastöser Medien sowie die nachfolgende Abkühlung einen hohen technischen Aufwand, der in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze zum Teil durch Schrumpfung beim Abkühlen und dadurch bedingtes Ablösen der Füllung zunichte gemacht wird. Die Befüllung von Kavitäten mit pulverförmigen Inhaltsstoffen und die Fixierung mittels Coating ist ebenfalls aufwendig und mit ähnlichen Stabilitätsproblemen behaftet.

Die herkömmliche Tablettierung von Mehrschichttabletten findet auf dem Gebiet der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ebenfalls ihre Grenzen, wenn eine Schicht nur einen geringen Anteil am Gesamtformkörper aufweisen soll. Unterschreitet man eine bestimmte Schichtdicke, so ist ein Verpressen einer auf dem Rest des Formkörpers haftenden Schicht zunehmend erschwert.

Das Einpressen teilchenförmiger Zusammensetzungen in Kavitäten von Formkörpern löst zwar das Problem der Temperaturbelastung dieser Füllungen, kann aber andererseits zu einer Löseverzögerung dieses gepreßten Teils führen, die einen Zusatz von Lösebeschleunigern erforderlich macht, wenn eine zeitlich beschleunigte Freisetzung der Inhaltsstoffe aus dieser Region gefordert ist. Das Einbringen flüssiger, gelförmiger oder pastöser Medien ist weder über Eingießverfahren noch über die Verpressung möglich, wenn diese Medien nicht im Laufe der Herstellung zu Feststoffen erstarren.

Der vorliegenden Erfindung lag nun die Aufgabe zugrunde, Formkörper bereitzustellen, bei denen sowohl temperatur- als auch druckempfindliche Inhaltsstoffe in abgegrenzte Regionen eingebracht werden können, wobei die abgegrenzte Region hinsichtlich ihrer Größe in Bezug auf den Gesamtformkörper keinen Beschränkungen unterliegen sollte. Dabei sollte zudem einerseits eine optische Differenzierung zu herkömmlichen Zweischichttabletten erreicht werden, andererseits sollte die Herstellung der Formkörper ohne großen technischen Aufwand auch in Großserie sicher funktionieren, ohne daß die Formkörper Nachteile hinsichtlich der Stabilität aufweisen oder Ungenauigkeiten bei der Dosierung zu befürchten wären. Zusätzlich sollte eine beschleunigte Freisetzung der Inhaltsstoffe aus der abgegrenzten Region möglich sein, ohne dabei an bestimmte rezepturtechnische Modifikationen gebunden zu sein. Es sollte eine Einarbeitungsform bereitgestellt werden,

die unabhängig vom Aggregatzustand der in die Region einzubringenden Aktivsubstanzen oder Aktivsubstanzgemische ist, wobei auch solche Aktivsubstanzen in die Region inkorporierbar und aus der Region beschleunigt freisetzbar sein sollten, welche mit herkömmlichen Lösebeschleunigern oder Desintegrationshilfsmitteln inkompatibel sind. Nicht zuletzt sollten auch Flüssigkeiten, Gele oder Pasten dauerhaft inkorporiert werden können, ohne daß eine Änderung dieses Zustandes bis zur Anwendung erforderlich ist.

Es wurde nun gefunden, daß die genannten Nachteile vermieden werden, wenn man flüssige, gelförmige, pastöse oder feste Inhaltsstoffe in eine Kavität eines vorverpreßten Formkörpers einbringt und die Kavität mit einer Folie abdichtet. Auf diese Weise wird die Temperatur- oder Druckbelastung der Inhaltsstoffe ausgeschlossen und der genannte Aufgabenkomplex gelöst.

Gegenstand der Erfindung sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, bei denen der Formkörper mindestens eine Kavität aufweist, deren Öffnung(en) mit einer Folie verschlossen ist/sind.

Die Kavität im in Schritt a) hergestellten Formkörper kann dabei jedwede Form aufweisen. Sie kann den Formkörper durchteilen, d.h. eine Öffnung an Ober- und Unterseite des Formkörpers aufweisen, sie kann aber auch eine nicht durch den gesamten Formkörper gehende Kavität sein, deren Öffnung nur an einer Formkörperseite sichtbar ist.

Die erfindungsgemäßen Formkörper können jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetrahedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weisen die erfindungsgemäßen Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefassten“) Kanten bevorzugt.

Selbstverständlich können die erfindungsgemäßen Formkörper auch mehrphasig hergestellt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich hier zweischichtige Formkörper besonders bewährt.

Auch die Form der Kavität kann in weiten Grenzen frei gewählt werden. Aus Gründen der Verfahrensökonomie haben sich durchgehende Löcher, deren Öffnungen an einander gegenüberliegenden Flächen der Formkörper liegen, und Mulden mit einer Öffnung an einer Formkörperseite bewährt. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern weist die Kavität die Form eines durchgehenden Loches auf, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden. Die Form eines solchen durchgehenden Lochs kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen das durchgehende Loch kreisrunde, ellipsenförmige, dreieckige, rechteckige, quadratische, fünfeckige, sechseckige, siebeneckige oder achteckige Horizontalschnitte aufweist. Auch völlig irreguläre Lochformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind im Falle von eckigen Löchern solche mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt.

Die vorstehend genannten geometrischen Realisierungsformen lassen sich beliebig miteinander kombinieren. So können Formkörper mit rechteckiger oder quadratischer Grundfläche und kreisrunden Löchern ebenso hergestellt werden wie runde Formkörper mit achteckigen Löchern, wobei der Vielfalt der Kombinationsmöglichkeiten keine Grenzen gesetzt sind. Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Verbraucherempfindens sind Formkörper mit Loch besonders bevorzugt, bei denen die Formkörpergrundfläche und der Lochquerschnitt die gleiche geometrische Form haben, beispielsweise Formkörper mit quadratischer Grundfläche und zentral eingearbeitetem quadratischem Loch. Besonders bevorzugt sind hierbei Ringformkörper, d.h. kreisrunde Formkörper mit kreisrundem Loch.

Wenn das o.g. Prinzip des an zwei gegenüberliegenden Formkörperseiten offenen Lochs auf eine Öffnung reduziert wird, gelangt man zu Muldenformkörpern. Erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Kavität die Form einer Mulde aufweist, sind ebenfalls bevorzugt. Wie bei den „Lochformkörpern“ können die erfin-

dungsgemäßen Formkörper auch bei dieser Ausführungsform jedwede geometrische Form annehmen, wobei insbesondere konkave, konvexe, bikonkave, bikonvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetraedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Formen bevorzugt sind. Auch völlig irreguläre Grundflächen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Weist der Formkörper Ecken und Kanten auf, so sind diese vorzugsweise abgerundet. Als zusätzliche optische Differenzierung ist eine Ausführungsform mit abgerundeten Ecken und abgeschrägten („angefasten“) Kanten bevorzugt.

Auch die Form der Mulde kann frei gewählt werden, wobei Formkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Mulde eine konkave, konvexe, kubische, tetragonale, orthorhombische, zylindrische, sphärische, zylindersegmentartige, scheibenförmige, tetraedrale, dodekahedrale, octahedrale, konische, pyramidale, ellipsoide, fünf-, sieben- und achteckig-prismatische sowie rhombohedrische Form annehmen kann. Auch völlig irreguläre Muldenformen wie Pfeil- oder Tierformen, Bäume, Wolken usw. können realisiert werden. Wie auch bei den Formkörpern sind Mulden mit abgerundeten Ecken und Kanten oder mit abgerundeten Ecken und angefasten Kanten bevorzugt. Besonders bevorzugt sind Muldenformen wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung **DE 198 22 973.9** (Henkel KGaA) beschrieben sind, auf die hier ausdrücklich verwiesen wird.

Die Größe der Mulde oder des durchgehenden Loches im Vergleich zum gesamten Formkörper richtet sich nach dem gewünschten Verwendungszweck der Formkörper. Je nachdem, ob die Kavität mit weiterer Aktivsubstanz befüllt werden soll und ob eine geringere oder größere Menge an Aktivsubstanz enthalten sein soll, kann die Größe der Kavität variieren. Unabhängig vom Verwendungszweck sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von Formkörper zu Kavität 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 3:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 50:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1, beträgt. Das Volumenverhältnis errechnet sich dabei aus dem Volumen des erfindungsgemäßen fertigen Formkörpers, d.h. des Formkörpers, der die Kavität aufweist, die mit der Folie verschlossen ist und dem Volumen der Kavität. Die Differenz beider Volumina ergibt das Volumen des Formkörpers mit Kavität, bei dem die Kavität nicht mit Folie ver-

geschlossen ist. In anderen Worten: weist der Formkörper beispielsweise eine orthorhombische Form mit den Seitenlängen 2, 3 und 4 cm auf und besitzt eine Mulde mit einem Volumen von 2 cm^3 , so beträgt das Volumen dieses „Basisformkörpers“ 22 cm^3 . Das zur Berechnung des Verhältnisses benutzte Volumen beträgt 24 cm^3 , da die Mulde mit Folie verschlossen ist und dadurch nach außen ein orthorhombischer Formkörper ohne Mulde vorliegt. In diesem Beispiel liegt das Verhältnis der Volumina also bei 12:1. Bei Volumenverhältnissen Formkörper:Kavität unterhalb von 2:1, die erfindungsgemäß selbstverständlich auch realisierbar sind, kann die Instabilität der Wandungen ansteigen.

Ähnliche Aussagen lassen sich zu den Oberflächenanteilen machen, die der Formkörper mit der Kavität („Basisformkörper“) bzw. die Öffnungsfläche der Kavität an der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmachen. Hier sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Fläche der Öffnung(en) der Kavität(en) 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht. Die Gesamtoberfläche des Formkörpers entspricht hierbei wieder der Gesamtoberfläche des Formkörpers mit verschlossener Kavität, im obigen Beispiel also ungeachtet der Öffnungsfläche der Mulde 52 cm^2 . Die Öffnung(en) der Kavität weist/weisen bei einem solchen beispielhaften Formkörper in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung also eine Fläche von $0,52$ bis 13 cm^2 , vorzugsweise von $1,04$ bis $10,4 \text{ cm}^2$, besonders bevorzugt $1,56$ bis $7,8 \text{ cm}^2$ und insbesondere $2,08$ bis $5,2 \text{ cm}^2$ auf.

Die erfindungsgemäßen Formkörper mit Kavität sind dadurch gekennzeichnet, daß die Öffnung(en) der Kavität(en) mit Folie verschlossen sind. Dabei ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung unter dem Begriff „verschlossen“ zu verstehen, daß die Folie, die die Öffnung der Kavität(en) verschließt, haftfest mit dem Formkörper verbunden ist. Eine Verpackung, in die der Formkörper eingelegt wird, erfüllt daher nicht das erfindungsgemäße Kriterium des „Verschließens“.

Die Folie, die die Öffnung(en) der Kavität(en) verschließt, wird auf die Oberfläche des Formkörpers aufgebracht und haftfest mit dieser verbunden, was beispielsweise durch Ankleben, partielles Aufschmelzen oder durch chemische Reaktion erfolgen kann. Es ist

möglich, die Folie auf alle Formkörperoberflächen aufzubringen und haftfest mit diesen zu verbinden, so daß die Folie eine Beschichtung, ein „Coating“ des gesamten Formkörpers ausmacht. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind allerdings dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nicht den gesamten Formkörper umschließt.

Aus Gründen der Verfahrensökonomie und des ästhetischen Eindrucks ist es bevorzugt, daß die Folie nur auf die Formkörperoberflächen aufgebracht wird, wo sie eine Funktion erfüllt, d.h. dem Verschließen von Kavitäten dient. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die Folie nur die Flächen des Formkörpers bedeckt, in denen sich Öffnungen der Kavität(en) befinden, sind demnach bevorzugt.

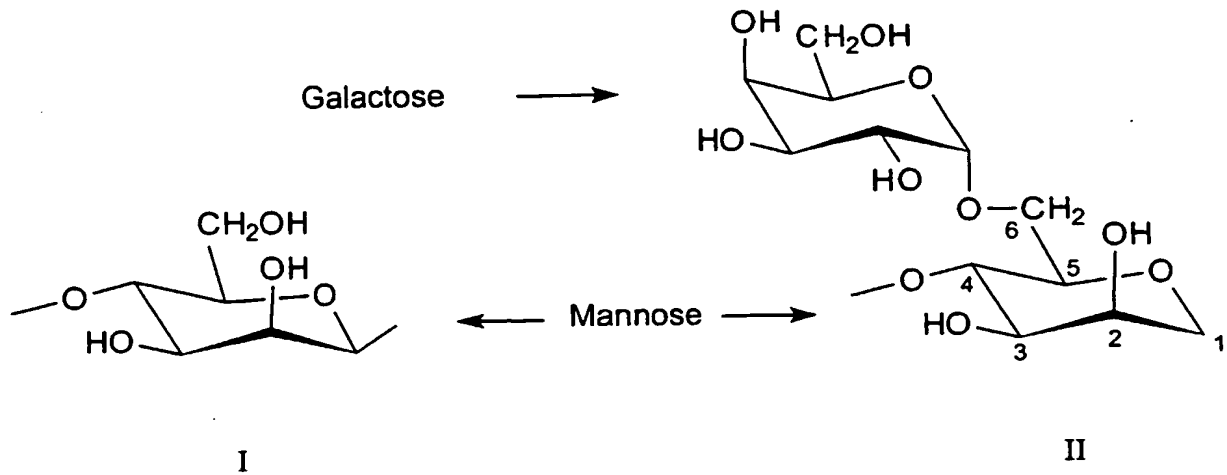
Die kavitätsverschließende Folie kann selbstverständlich auch ein Laminat aus mehreren unterschiedlich zusammengesetzten Folien sein, über unterschiedliche Zusammensetzungen einzelner Folienschichten kann die Öffnung der Kavität zu bestimmten Zeitpunkten im Wasch- und Reinigungsgang freigegeben werden, was insbesondere dann von Vorteil ist, wenn die verschlossene Kavität weitere Aktivsubstanz enthält.

Bevorzugte Folienmaterialien sind die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere. Insbesondere sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Folie aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton, besteht. Im Hinblick auf die Medien, in die Wasch- und Reinigungsmittel üblicherweise eingebracht werden, sind insbesondere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen die Folie aus einem wasserlöslichen Polymer besteht.

Solche bevorzugten Polymere können synthetischen oder natürlichen Ursprungs sein. Werden Polymere auf nativer oder teilnativer Basis als Folienmaterial eingesetzt, so sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Folienmaterial ausgewählt ist aus einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihren Derivate, Stärke und ihren Derivaten sowie Gelatine.

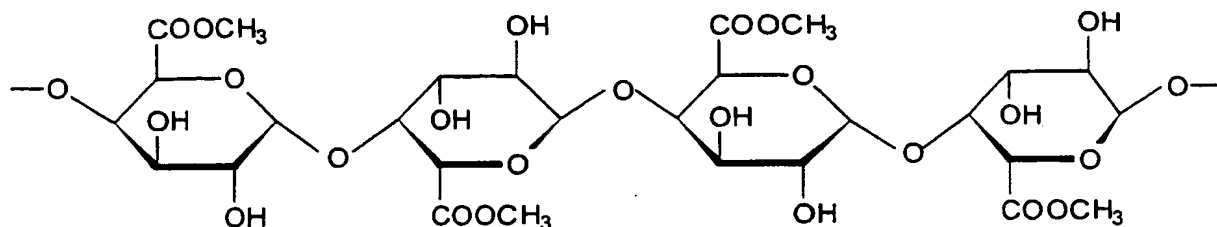
Carrageenan ist ein nach dem irischen Küstenort Carrageen benannter, gebildeter und ähnlich wie Agar aufgebauter Extrakt aus nordatlantischen, zu den Florideen zählenden Rotalgen. Das aus dem Heißwasserextrakt der Algen ausgefällte Carrageenan ist ein farbloses bis sandfarbenes Pulver mit Molmassen von 100000–800000 und einem Sulfat-Gehalt von ca. 25%, das in warmem Wasser sehr leicht löslich ist. Beim Carrageenan unterscheidet man drei Hauptbestandteile: Die gelbbildende *f*-Fraktion besteht aus D-Galaktose-4-sulfat und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose, die abwechselnd in 1,3- und 1,4-Stellung glycosidisch verbunden sind (Agar enthält demgegenüber 3,6-Anhydro- α -L-galaktose). Die nicht gelierende *l*-Fraktion ist aus 1,3-glykosidisch verknüpften D-Galaktose-2-sulfat und 1,4-verbundenen D-Galaktose-2,6-disulfat-Resten zusammengesetzt und in kaltem Wasser leicht löslich. Das aus D-Galaktose-4-sulfat in 1,3-Bindung und 3,6-Anhydro- α -D-galaktose-2-sulfat in 1,4-Bindung aufgebaute *i*-Carrageenan ist sowohl wasserlöslich als auch gelbildend. Weitere Carrageenan-Typen werden ebenfalls mit griechischen Buchstaben bezeichnet: α , β , γ , μ , ν , ξ , π , ω , χ . Auch die Art vorhandener Kationen (K, NH_4 , Na, Mg, Ca) beeinflusst die Löslichkeit der Carrageenane. Halbsynthetische Produkte, die nur eine Ionen-Sorte enthalten und im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Folienmaterialien einsetzbar sind, werden auch Carrag(h)eenate genannt.

Das im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Folienmaterial einsetzbare Guar, auch Guar-Mehl genannt, ist ein grauweißes Pulver, das durch Mahlen des Endosperms der ursprünglich im indischen und pakistanischen Raum endemischen, inzwischen auch in anderen Ländern, z.B. im Süden der USA, kultivierten, zur Familie der Leguminosen gehörenden Guarbohne (*Cyamopsis tetragonolobus*) gewonnen wird. Hauptbestandteil des Guar ist mit bis zu ca. 85 Gew.-% der Trockensubstanz Guaran (Guar-Gummi, *Cyamopsis-Gummi*); Nebenbestandteile sind Proteine, Lipide und Cellulose. Guaran selbst ist ein Polygalactomannan, d.h. ein Polysaccharid, dessen lineare Kette aus nichtsubstituierten (siehe Formel I) und in der C6-Position mit einem Galactose-Rest substituierten (siehe Formel II) Mannose-Einheiten in β -D-(1 \rightarrow 4)-Verknüpfung aufgebaut ist.



Das Verhältnis von I:II beträgt ca. 2:1; die II-Einheiten sind entgegen ursprünglicher Annahmen nicht streng alternierend, sondern in Paaren oder Triplets im Polygalactomannan-Molekül angeordnet. Angaben zur Molmasse des Guarans variieren mit Werten von ca. $2,2 \cdot 10^5$ – $2,2 \cdot 10^6$ g/mol in Abhängigkeit vom Reinheitsgrad des Polysaccharids – der hohe Wert wurde an einem hochgereinigten Produkt ermittelt – signifikant und entsprechen ca. 1350–13500 Zucker-Einheiten/Makromolekül. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist Guarun unlöslich.

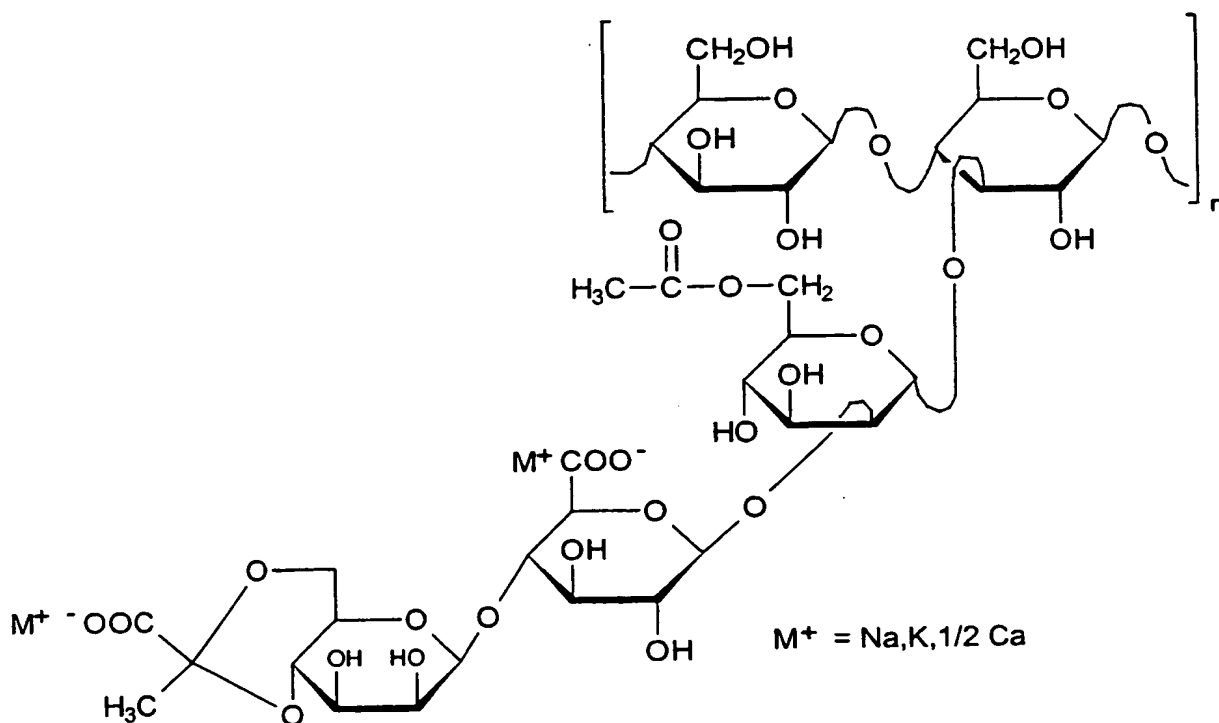
Die ebenfalls als Folienmaterial einsetzbaren Pektine sind hochmolekulare glykosidische Pflanzenstoffe, die in Früchten, Wurzeln und Blättern sehr verbreitet sind. Die Pektine bestehen im wesentlichen aus Ketten von 1,4- α -glykosid. verbundenen Galacturonsäure-Einheiten, deren Säuregruppen zu 20–80% mit Methanol verestert sind, wobei man zwischen hochveresterten (>50%) und niedrigveresterten Pektinen (<50%) unterscheidet. Die Pektine haben eine Faltblattstruktur und stehen damit in der Mitte Stärke- und Cellulose-Molekülen. Ihre Makromoleküle enthalten noch etwas Glucose, Galactose, Xylose und Arabinose und weisen schwach saure Eigenschaften auf.



Obst-Pektin enthält 95%, Rüben-Pektin bis 85% Galacturonsäure. Die Molmassen der verschiedenen Pektine variieren zwischen 10000 und 500000. Auch die Struktureigenschaften sind stark vom Polymerisationsgrad abhängig; so bilden z.B. die Obst-Pektine in getrocknetem Zustand asbestartige Fasern, die Flachs-Pektine dagegen feine, körnige Pulver.

Die Pektine werden durch Extraktion mit verdünnten Säuren vorwiegend aus den inneren Anteilen von Citrusfruchtschalen, Obstresten oder auch Zuckerrübenschnitzeln hergestellt.

Auch Xanthan ist als Folienmaterial erfindungsgemäß einsetzbar. Xanthan ist ein mikrobielles anionisches Heteropolysaccharid, das von *Xanthomonas campestris* und einigen anderen Species unter aeroben Bedingungen produziert wird und eine Molmasse von 2 bis 15 Millionen Dalton aufweist. Xanthan wird aus einer Kette mit β -1,4-gebundener Glucose (Cellulose) mit Seitenketten gebildet. Die Struktur der Untergruppen besteht aus Glucose, Mannose, Glucuronsäure, Acetat und Pyruvat, wobei die Anzahl der Pyruvat-Einheiten die Viskosität des Xanthan bestimmt. Xanthan läßt sich durch folgende Formel beschreiben:



Grundeinheit von Xanthan

Die Cellulosen und ihre Derivate sind ebenfalls als Folienmaterialien geeignet. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Folienmaterial auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranalogue Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen.

Neben Cellulose und Cellulosederivaten können auch (modifizierte) Dextrine, Stärke und Stärkederivate als Folienmaterialien eingesetzt werden.

Als nichtionische organische Folienmaterialien geeignet sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trocken-glucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen EP-A-0 232 202, EP-A-0 427 349, EP-A-0 472 042 und EP-A-0 542 496 sowie den internationalen Patentanmeldungen WO 92/18542, WO 93/08251, WO 93/16110, WO 94/28030, WO 95/07303, WO 95/12619 und WO 95/20608 bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung DE-A-196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Stärke kann als Folienmaterial für die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eingesetzt werden. Stärke ist ein Homoglykan, wobei die Glucose-Einheiten α -glykosidisch verknüpft sind. Stärke ist aus zwei Komponenten unterschiedlichen Molekulargewichts aufgebaut: Aus ca. 20–30% geradkettiger Amylose (MG. ca. 50.000–150.000) und 70–80% verzweigt-kettigem Amylopektin (MG. ca. 300.000–2.000.000), daneben sind noch geringe Mengen Lipide, Phosphorsäure und Kationen enthalten. Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange,

Während die Amylose infolge der Bindung in 1,4-Stellung lange, schraubenförmige, verschlungene Ketten mit etwa 300–1200 Glucose-Molekülen bildet, verzweigt sich die Kette beim Amylopektin nach durchschnittlich 25 Glucose-Bausteinen durch 1,6-Bindung zu einem astähnlichen Gebilde mit etwa 1500–12000 Molekülen Glucose. Neben reiner Stärke sind als Folienmaterialien im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Stärke-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Stärke erhältlich sind, geeignet. Solche chemisch modifizierten Stärken umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Stärken, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Stärke-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Stärke-Derivate fallen beispielsweise Alkalistärken, Carboxymethylstärke (CMS), Stärkeester und -ether sowie Aminostärken.

Unter den Proteinen und modifizierten Proteinen hat Gelatine als Folienmaterial eine herausragende Bedeutung. Gelatine ist ein Polypeptid (Molmasse: ca. 15.000–>250.000 g/mol), das vornehmlich durch Hydrolyse des in Haut und Knochen von Tieren enthaltenen Kollagens unter sauren oder alkalischen Bedingungen gewonnen wird. Die Aminosäuren-Zusammensetzung der Gelatine entspricht weitgehend der des Kollagens, aus dem sie gewonnen wurde, und variiert in Abhängigkeit von dessen Provenienz. Die Verwendung von Gelatine als wasserlösliches Hüllmaterial ist insbesondere in der Pharmazie in Form von Hart- oder Weichgelatinekapseln äußerst weit verbreitet.

Weitere als Folienmaterialien einsetzbare Polymere sind synthetische Polymere, die vorzugsweise wasserquellbar und/oder wasserlöslich sind. Solche Polymere auf synthetischer Basis können für die gewünschte Foliendurchlässigkeit bei Lagerung und Auflösung der Folie bei Anwendung „maßgeschneidert“ werden. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß das Folienmaterial ausgewählt ist aus einem Polymer oder Polymergemisch, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus

a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -
Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-
Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmeth-
acrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie de-
ren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie
deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
- d5) gepropften und vernetzten Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindestens einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallyl-ester
- d8) Tetra- und Pentapolymeren aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymeren mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinylmethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze

d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

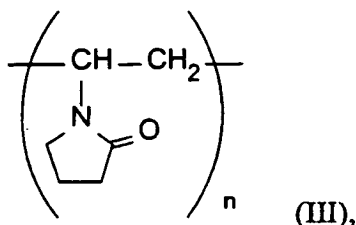
Wasserlösliche Polymere im Sinne der Erfindung sind solche Polymere, die bei Raumtemperatur in Wasser zu mehr als 2,5 Gew.-% löslich sind.

Die Folien der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können dabei aus einzelnen der vorstehend genannten Polymere hergestellt sein, es können aber auch Mischungen oder mehrlagige Schichtaufbauten aus den Polymeren verwendet werden. Die Polymere werden nachfolgend näher beschrieben.

Erfindungsgemäß bevorzugte wasserlösliche Polymere sind nichtionisch. Geeignete nichtionogene Polymere sind beispielsweise:

- Polyvinylpyrrolidone, wie sie beispielsweise unter der Bezeichnung Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Polyvinylpyrrolidone sind bevorzugte nichtionische Polymere im Rahmen der Erfindung.

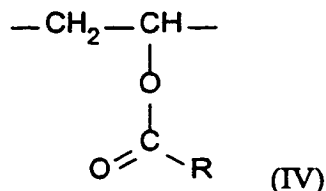
Polyvinylpyrrolidone [Poly(1-vinyl-2-pyrrolidinone)], Kurzzeichen PVP, sind Polymere der allg. Formel (III)



die durch radikalische Polymerisation von 1-Vinylpyrrolidon nach Verfahren der Lösungs- oder Suspensionspolymerisation unter Einsatz von Radikalbildnern (Peroxide, Azo-Verbindungen) als Initiatoren hergestellt werden. Die ionische Polymerisation des Monomeren liefert nur Produkte mit niedrigen Molmassen. Handelsübliche Polyvinylpyrrolidone haben Molmassen im Bereich von ca. 2500–750000 g/mol, die über die Angabe der K-Werte charakterisiert werden und – K-Wert-abhängig – Glasübergangstemperaturen von 130–175° besitzen. Sie werden als weiße, hygroskopische Pulver oder als wäßrige. Lösungen angeboten. Polyvinylpyrrolidone sind gut löslich in Wasser und einer Vielzahl von organischen Lösungsmitteln (Alkohole, Ketone, Eisessig, Chlorkohlenwasserstoffe, Phenole u.a.).

- Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere, wie sie beispielsweise unter dem Warenzeichen Luviskol® (BASF) vertrieben werden. Luviskol® VA 64 und Luviskol® VA 73, jeweils Vinylpyrrolidon/Vinylacetat-Copolymere, sind besonders bevorzugte nichtionische Polymere.

Die Vinylester-Polymere sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung der Formel (IV)

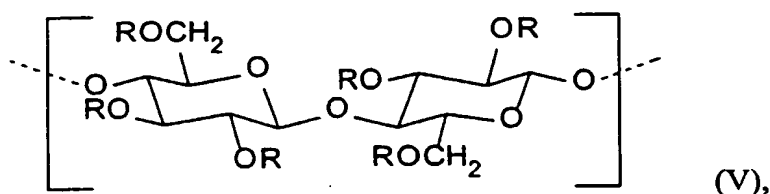


als charakteristischem Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Vinylacetat-Polymere ($R = CH_3$) mit Polyvinylacetaten als mit Abstand wichtigsten Vertretern die größte technische Bedeutung.

Die Polymerisation der Vinylester erfolgt radikalisch nach unterschiedlichen Verfahren (Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Substanzpolymerisation.). Copolymere von Vinylacetat mit Vinylpyrrolidon enthalten Monomereinheiten der Formeln (III) und (IV)

- Celluloseether, wie Hydroxypropylcellulose, Hydroxyethylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose, wie sie beispielsweise unter den Warenzeichen Culminal® und Benecel® (AQUALON) vertrieben werden.

Celluloseether lassen sich durch die allgemeine Formel (V) beschreiben,



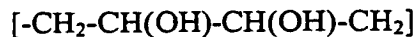
in R für H oder einen Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Aryl- oder Alkylarylrest steht. In bevorzugten Produkten steht mindestens ein R in Formel (III) für $-CH_2CH_2CH_2-OH$ oder $-CH_2CH_2-OH$. Celluloseether werden technisch durch Veretherung von Alkalicellulose (z.B. mit Ethylenoxid) hergestellt. Celluloseether werden charakterisiert über den durchschnittlichen Substitutionsgrad DS bzw. den molaren Substitutionsgrad MS, die angeben, wieviele Hydroxy-Gruppen einer Anhydroglucose-Einheit der Cellulose mit dem Veretherungsreagens reagiert haben bzw. wieviel mol des Veretherungsreagens im Durchschnitt an eine Anhydroglucose-Einheit angelagert wurden. Hydroxyethylcellulosen sind ab einem DS von ca. 0,6 bzw. einem MS von ca. 1 wasserlöslich. Handelsübliche Hydroxyethyl- bzw. Hydroxypropylcellulosen haben Substitutionsgrade im Bereich von 0,85–1,35 (DS) bzw. 1,5–3 (MS). Hydroxyethyl- und -propylcellulosen werden als gelblich-weiße, geruch- und geschmacklose Pulver in stark unterschiedlichen Polymerisationsgraden vermarktet. Hydroxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem

droxyethyl- und -propylcellulosen sind in kaltem und heißem Wasser sowie in einigen (wasserhaltigen) organischen Lösungsmitteln löslich, in den meisten (wasserfreien) organischen Lösungsmitteln dagegen unlöslich; ihre wäßrigen Lösungen sind relativ unempfindlich gegenüber Änderungen des pH-Werts oder Elektrolyt-Zusatz.

Polyvinylalkohole, kurz als PVAL bezeichnet, sind Polymere der allgemeinen Struktur



die in geringen Anteilen auch Struktureinheiten des Typs



enthalten. Da das entsprechende Monomer, der Vinylalkohol, in freier Form nicht beständig ist, werden Polyvinylalkohole über polymeranaloge Reaktionen durch Hydrolyse, technisch insbesondere aber durch alkalisch katalysierte Umesterung von Polyvinylacetaten mit Alkoholen (vorzugsweise Methanol) in Lösung hergestellt. Durch diese technischen Verfahren sind auch PVAL zugänglich, die einen vorbestimmbaren Restanteil an Acetatgruppen enthalten.

Handelsübliche PVAL (z.B. Mowiol®-Typen der Firma Hoechst) kommen als weißgelbliche Pulver oder Granulate mit Polymerisationsgraden im Bereich von ca. 500–2500 (entsprechend Molmassen von ca. 20.000–100.000 g/mol) in den Handel und haben unterschiedliche Hydrolysegrade von 98–99 bzw. 87–89 Mol-%. Sie sind also teilverseifte Polyvinylacetate mit einem Restgehalt an Acetyl-Gruppen von ca. 1–2 bzw. 11–13 Mol-%.

Die Wasserlöslichkeit von PVAL kann durch Nachbehandlung mit Aldehyden (Acetalisierung), durch Komplexierung mit Ni- oder Cu-Salzen oder durch Behandlung mit Dichromaten, Borsäure, Borax verringern und so gezielt auf gewünschte Werte einstellen.

Weitere erfindungsgemäß geeignete Polymere sind wasserlösliche Amphopolymere. Unter dem Oberbegriff Amphopolymere sind amphotere Polymere, d.h. Polymere, die im Mole-

kül sowohl freie Aminogruppen als auch freie -COOH- oder SO₃H-Gruppen enthalten und zur Ausbildung innerer Salze befähigt sind, zwitterionische Polymere, die im Molekül quartäre Ammoniumgruppen und -COO⁻ oder -SO₃⁻-Gruppen enthalten, und solche Polymere zusammengefaßt, die -COOH- oder SO₃H-Gruppen und quartäre Ammoniumgruppen enthalten. Ein Beispiel für ein erfindungsgemäß einsetzbares Amphopolymer ist das unter der Bezeichnung Amphomer[®] erhältliche Acrylharz, das ein Copolymer aus tert.-Butylaminoethylmethacrylat, N-(1,1,3,3-Tetramethylbutyl)acrylamid sowie zwei oder mehr Monomeren aus der Gruppe Acrylsäure, Methacrylsäure und deren einfachen Estern darstellt. Ebenfalls bevorzugte Amphopolymere setzen sich aus ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acryl- und Methacrylsäure), kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren (z.B. Acrylamidopropyl-trimethyl-ammoniumchlorid) und gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren zusammen, wie beispielsweise in der deutschen Offenlegungsschrift 39 29 973 und dem dort zitierten Stand der Technik zu entnehmen sind. Terpolymere von Acrylsäure, Methylacrylat und Methacrylamidopropyltrimoniumchlorid, wie sie unter der Bezeichnung Merquat[®]2001 N im Handel erhältlich sind, sind erfindungsgemäß besonders bevorzugte Ampho-Polymere. Weitere geeignete amphotere Polymere sind beispielsweise die unter den Bezeichnungen Amphomer[®] und Amphomer[®] LV-71 (DELFT NATIONAL) erhältlichen Octylacrylamid/Methylmethacrylat/tert.-Butylaminoethylmethacrylat/2-Hydroxypropylmethacrylat-Copolymere.

Geeignete zwitterionische Polymere sind beispielsweise die in den deutschen Patentanmeldungen DE 39 29 973, DE 21 50 557, DE 28 17 369 und DE 37 08 451 offenbarten Polymerisate. Acrylamidopropyltrimethylammoniumchlorid/Acrylsäure- bzw. -Methacrylsäure-Copolymerisate und deren Alkali- und Ammoniumsalze sind bevorzugte zwitterionische Polymere. Weiterhin geeignete zwitterionische Polymere sind Methacrylolethylbetain/Methacrylat-Copolymere, die unter der Bezeichnung Amersette[®] (AMERCHOL) im Handel erhältlich sind.

Erfindungsgemäß geeignete anionische Polymere sind u. a.:

- Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere, wie sie beispielsweise unter den Bezeichnungen Resyn[®] (NATIONAL STARCH), Luviset[®] (BASF) und Gafset[®] (GAF) im Handel sind.

Diese Polymere weisen neben Monomereinheiten der vorstehend genannten Formel (IV) auch Monomereinheiten der allgemeinen Formel (VI) auf:



- Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere, erhältlich beispielsweise unter dem Warenzeichen Luvisflex[®] (BASF). Ein bevorzugtes Polymer ist das unter der Bezeichnung Luvisflex[®] VBM-35 (BASF) erhältliche Vinylpyrrolidon/Acrylat-Terpolymere.
- Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere, die beispielsweise unter der Bezeichnung Ultrahold[®] strong (BASF) vertrieben werden.
- Pfropfpolymer aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen

Solche gepfropften Polymere von Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch mit anderen copolymerisierbaren Verbindungen auf Polyalkylenglycolen werden durch Polymerisation in der Hitze in homogener Phase dadurch erhalten, daß man die Polyalkylenglycole in die Monomeren der Vinylester, Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure, in Gegenwart von Radikalbildner einrührt.

Als geeignete Vinylester haben sich beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylbenzoat und als Ester von Acrylsäure oder Methacrylsäure diejenigen, die mit aliphatischen Alkoholen mit niedrigem Molekulargewicht, also insbesondere Ethanol, Propanol, Isopropanol, 1-Butanol, 2-Butanol, 2-Methyl-1-Propanol, 2-Methyl-2-Propanol, 1-Pentanol, 2-Pentanol, 3-Pentanol, 2,2-Dimethyl-1-Propanol, 3-Methyl-1-butanol; 3-

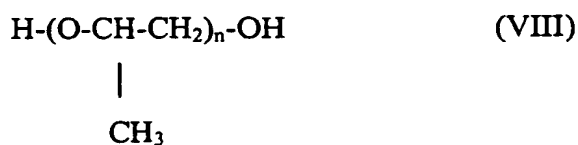
Methyl-2-butanol, 2-Methyl-2-butanol, 2-Methyl-1-Butanol, 1-Hexanol, erhältlich sind, bewährt.

Als Polyalkylenglycole kommen insbesondere Polyethylenglycole und Polypropylenglycole in Betracht. Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel VII



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Ethylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Für Polyethylenglycole existieren verschiedene Nomenklaturen, die zu Verwirrungen führen können. Technisch gebräuchlich ist die Angabe des mittleren relativen Molgewichts im Anschluß an die Angabe „PEG“, so daß „PEG 200“ ein Polyethylenglycol mit einer relativen Molmasse von ca. 190 bis ca. 210 charakterisiert. Für kosmetische Inhaltsstoffe wird eine andere Nomenklatur verwendet, in der das Kurzzeichen PEG mit einem Bindestrich versehen wird und direkt an den Bindestrich eine Zahl folgt, die der Zahl n in der oben genannten Formel V entspricht. Nach dieser Nomenklatur (sogenannte INCI-Nomenklatur, CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997) sind beispielsweise PEG-4, PEG-6, PEG-8, PEG-9, PEG-10, PEG-12, PEG-14 und PEG-16 einsetzbar. Kommerziell erhältlich sind Polyethylenglycole beispielsweise unter den Handelsnamen Carbowax® PEG 200 (Union Carbide), Emkapol® 200 (ICI Americas), Lipoxol® 200 MED (HÜLS America), Polyglycol® E-200 (Dow Chemical), Alkapol® PEG 300 (Rhône-Poulenc), Lutrol® E300 (BASF) sowie den entsprechenden Handelsnamen mit höheren Zahlen.

Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel VIII



genügen, wobei n Werte zwischen 1 (Propylenglycol) und mehreren tausend annehmen kann. Technisch bedeutsam sind hier insbesondere Di-, Tri- und Tetrapropylenglycol, d.h. die Vertreter mit $n=2, 3$ und 4 in Formel VI.

Insbesondere können die auf Polyethylenglycole gepfropften Vinylacetatcopolymeren und die auf Polyethylenglycole gepfropften Polymeren von Vinylacetat und Crotonsäure eingesetzt werden.

- gepfropfte und vernetzte Copolymere aus der Copolymerisation von
 - i) mindesten einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) von Polyethylenglycol und
 - iv) einem Vernetzter

Das verwendete Polyethylenglycol weist ein Molekulargewicht zwischen 200 und mehreren Millionen, vorzugsweise zwischen 300 und 30.000, auf.

Die nicht-ionischen Monomeren können von sehr unterschiedlichem Typ sein und unter diesen sind folgende bevorzugt: Vinylacetat, Vinylstearat, Vinyllaurat, Vinylpropionat, Allylstearat, Allyllaurat, Diethylmaleat, Allylacetat, Methylmethacrylat, Cetylvinylether, Stearylvinylether und 1-Hexen.

Die nicht-ionischen Monomeren können gleichermaßen von sehr unterschiedlichen Typen sein, wobei unter diesen besonders bevorzugt Crotonsäure, Allyloxyessigsäure, Vinylesigsäure, Maleinsäure, Acrylsäure und Methacrylsäure in den Pfropfpolymeren enthalten sind.

Als Vernetzter werden vorzugsweise Ethylenglycoldimethacrylat, Diallylphthalat, ortho-, meta- und para-Divinylbenzol, Tetraallyloxyethan und Polyallylsaccharosen mit 2 bis 5 Allylgruppen pro Molekül Saccharin.

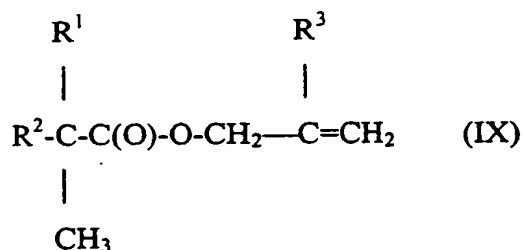
Die vorstehend beschriebenen gepfropften und vernetzten Copoymere werden vorzugsweise gebildet aus:

- i) 5 bis 85 Gew.-% mindesten eine Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - ii) 3 bis 80 Gew.-% mindestens eines Monomeren vom ionischen Typ,
 - iii) 2 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 30 Gew.-% Polyethylenglycol und
 - iv) 0,1 bis 8 Gew.-% eines Vernetzters, wobei der Prozentsatz des Vernetzers durch das Verhältnis der Gesamtgewichte von i), ii) und iii) ausgebildet ist.
- durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltene Copolymere:
- i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols

Unter kurzkettigen Carbonsäuren bzw. Alkoholen sind dabei solche mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen zu verstehen, wobei die Kohlenstoffketten dieser Verbindungen gegebenenfalls durch zweibindige Heterogruppen wie -O-, -NH-, -S_ unterbrochen sein können.

- Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallylester

Diese Terpolymere enthalten Monomereinheiten der allgemeinen Formeln (II) und (IV) (siehe oben) sowie Monomereinheiten aus einem oder mehreren Allyl- oder Methallyestern der Formel IX:



worin R^3 für $-H$ oder $-CH_3$, R^2 für $-CH_3$ oder $-CH(CH_3)_2$ und R^1 für $-CH_3$ oder einen gesättigten geradkettigen oder verzweigten C_{1-6} -Alkylrest steht und die Summe der Kohlenstoffatome in den Resten R^1 und R^2 vorzugsweise 7, 6, 5, 4, 3 oder 2 ist.

Die vorstehend genannten Terpolymeren resultieren vorzugsweise aus der Copolymerisation von 7 bis 12 Gew.-% Crotonsäure, 65 bis 86 Gew.-%, vorzugsweise 71 bis 83 Gew.-% Vinylacetat und 8 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 10 bis 17 Gew.-% Allyl- oder Methallylester der Formel IX.

- Tetra- und Pentapolymere aus
 - i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- Crotonsäure-Copolymere mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze
- Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure.

Als Folienmaterialien bieten sich bei den anionischen Polymeren insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Polyasparaginsäure, Polyacetale und Dextrine an, die nachfolgend beschrieben werden.

Brauchbare organische Folienmaterialien sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze aber auch in freier Form einsetzbaren Polycarbonsäuren. Polymere Polycarboxylate sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden. Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere als Folienmaterialien bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte copolymere Folienmaterialien sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Folienmaterialien polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate.

Weitere geeignete Folienmaterialien sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere, bevorzugt als Folienmaterialien einsetzbare Polymere sind kationische Polymere. Unter den kationischen Polymeren sind dabei die permanent kationischen Polymere bevorzugt. Als „permanent kationisch“ werden erfindungsgemäß solche Polymeren bezeichnet, die unabhängig vom pH-Wert der Mittels (also sowohl der Folie als auch des übrigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpers) eine kationische Gruppe aufweisen. Dies sind in der Regel Polymere, die ein quartäres Stickstoffatom, beispielsweise in Form einer Ammoniumgruppe, enthalten.

Bevorzugte kationische Polymere sind beispielsweise

- quaternisierte Cellulose-Derivate, wie sie unter den Bezeichnungen Celquat[®] und Polymer JR[®] im Handel erhältlich sind. Die Verbindungen Celquat[®] H 100, Celquat[®] L 200 und Polymer JR[®] 400 sind bevorzugte quaternisierte Cellulose-Derivate.
- Polysiloxane mit quaternären Gruppen, wie beispielsweise die im Handel erhältlichen Produkte Q2-7224 (Hersteller: Dow Corning; ein stabilisiertes Trimethylsilylamodimethicon), Dow Corning[®] 929 Emulsion (enthaltend ein hydroxyl-amino-

modifiziertes Silicon, das auch als Amodimethicone bezeichnet wird), SM-2059 (Hersteller: General Electric), SLM-55067 (Hersteller: Wacker) sowie Abil®-Quat 3270 und 3272 (Hersteller: Th. Goldschmidt; diquaternäre Polydimethylsiloxane, Quaternium-80),

- Kationische Guar-Derivate, wie insbesondere die unter den Handelsnamen Cosmedia® Guar und Jaguar® vertriebenen Produkte,
- Polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure. Die unter den Bezeichnungen Merquat®100 (Poly(dimethyldiallylammoniumchlorid)) und Merquat®550 (Dimethyldiallylammoniumchlorid-Acrylamid-Copolymer) im Handel erhältlichen Produkte sind Beispiele für solche kationischen Polymere.
- Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats, wie beispielsweise mit Diethylsulfat quaternierte Vinylpyrrolidon-Dimethylaminomethacrylat-Copolymere. Solche Verbindungen sind unter den Bezeichnungen Gafquat®734 und Gafquat®755 im Handel erhältlich.
- Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliniumchlorid-Copolymere, wie sie unter der Bezeichnung Luviquat® angeboten werden.
- quaternierter Polyvinylalkohol

sowie die unter den Bezeichnungen

- Polyquaternium 2,
- Polyquaternium 17,
- Polyquaternium 18 und
- Polyquaternium 27

bekannten Polymeren mit quartären Stickstoffatomen in der Polymerhauptkette. Die genannten Polymere sind dabei nach der sogenannten INCI-Nomenklatur bezeichnet, wobei sich detaillierte Angaben im CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997, finden, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäß bevorzugte kationische Polymere sind quaternisierte Cellulose-Derivate sowie polymere Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere. Kationische Cellulose-Derivate, insbesondere das Handelsprodukt Polymer[®]JR 400, sind ganz besonders bevorzugte kationische Polymere.

Unabhängig von der chemischen Zusammensetzung der Folie sind erfindungsgemäße Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Folie, die die Kavität verschließt, eine Dicke von 1 bis 150 µm, vorzugsweise von 2 bis 100 µm, besonders bevorzugt von 5 bis 75 µm und insbesondere von 10 bis 50 µm, aufweist.

Zusammen mit dem Formkörper, der mindestens eine Kavität aufweist, bildet die mit dem Formkörper haftfest verbundene Folie die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Im Falle von verschlossenen Muldenformkörpern erinnert der Aufbau der erfindungsgemäßen Formkörper an eine „Trommel“, bei der eine Kavität durch eine Folie verschlossen ist. Es ist erfindungsgemäß möglich, die Kavität unbefüllt zu lassen und lediglich den optischen Reiz solcher Formkörper zu nutzen, bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind aber dadurch gekennzeichnet, daß in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum weitere Aktivsubstanz enthalten ist.

Auf diese Weise umfaßt ein erfindungsgemäßer Formkörper zwei Bereiche, in denen unterschiedliche Inhaltsstoffe enthalten sein oder unterschiedliche Freisetzungsmechanismen und Lösekinetiken verwirklicht werden können. Die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz kann dabei jedweden Aggregatzustand oder jedwede Darbietungsform annehmen. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten die weitere Aktivsubstanz in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form.

Bei der Einarbeitung flüssiger, gelförmiger oder pastöser Aktivsubstanzen oder Aktivsubstanzgemische muß die Zusammensetzung des Formkörpers und der Folie auf die Füllung abgestimmt werden, um eine vorzeitige Zerstörung der Folie oder einen Verlust an Aktivsubstanz durch den Formkörper hindurch zu vermeiden. Dies ist bei der Einarbeitung fester Substanzen in die Kavität nur in untergeordnetem Maße (chemische Unverträglichkeiten)

erforderlich, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper weitere Aktivsubstanz in Partikelform, vorzugsweise in pulverförmiger, granularer, extrudierter, pelletierter, geprillter, geschuppter oder tablettierter Form, enthalten.

Die durch die Folie verschlossene Kavität kann dabei vollständig mit weiterer Aktivsubstanz gefüllt sein. Es ist aber ebenfalls möglich, die Kavität vor dem Verschließen nur teilweise zu füllen, um auf diese Weise eine Bewegung der eingefüllten Partikel oder Flüssigkeiten innerhalb der Kavität zu ermöglichen. Besonders bei der Befüllung mit regelmäßig geformten größeren Partikeln lassen sich reizvolle optische Effekte verwirklichen. Hierbei sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Volumenverhältnis von dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum zu der in diesem Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 25:1 und insbesondere 1,3:1 bis 10:1 beträgt. In dieser Terminologie bedeutet ein Volumenverhältnis von 1:1, daß die Kavität vollständig ausgefüllt ist.

In Abhängigkeit von der Größe der Kavität, der Dichte des Formkörpers, der Dichte der Aktivsubstanz in der Kavität und des Füllgrades der Kavität kann der Anteil der weiteren Aktivsubstanz in der Kavität unterschiedliche Anteile am Gesamtformkörper ausmachen. Hierbei sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen das Gewichtsverhältnis von Formkörper zu der in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 50:1 und insbesondere 4:1 bis 30:1 beträgt. Bei dem vorstehend definierten Gewichtsverhältnis handelt es sich um das Verhältnis der Masse des unbefüllten Formkörpers („Basisformkörpers“) zur Masse der Füllung. Die Masse der Folie wird bei dieser Berechnung nicht mit berücksichtigt.

Durch geeignete Konfektionierung von Formkörper und Folienmaterial kann der Zeitpunkt, zu dem die in der Kavität enthaltene Substanz freigesetzt wird, vorbestimmt werden. Beispielsweise kann die Folie quasi schlagartig löslich sein, so daß die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz gleich zu Beginn des Wasch- oder Reinigungsgangs in die Wasch- bzw. Reinigungsflotte dosiert wird. Alternativ hierzu kann die Folie so schlecht

löslich sein, daß erst der Formkörper aufgelöst wird und die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz hierdurch freigesetzt wird.

Abhängig von diesem Freisetzungsmechanismus lassen sich beispielsweise Formkörper realisieren, bei denen die in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz in der Reinigungsflotte gelöst vorliegt, bevor die Bestandteile des Formkörpers gelöst sind, oder nachdem dies geschehen ist. So sind einerseits Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz schneller löst als der Basisformkörper.

Aber auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz langsamer löst als der Basisformkörper, sind bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung.

Die erfindungsgemäßen Formkörper bestehen aus einem Basisformkörper, der eine oder mehrere Kavitäten aufweist, Folie(n), die diese Kavität(en) verschließt/verschließen sowie optional in der/den Kavität(en) enthaltenen Aktivsubstanz(en). Die Folienmaterialien und bevorzugte physikalische Parameter der Folien wurden bereits vorstehend beschrieben. Es folgt nun eine Beschreibung der Inhaltsstoffe des Basisformkörpers, die gleichzeitig Aktivsubstanzen, welche in der Kavität enthalten sind, sein können sowie eine Aufzählung bevorzugter physikalischer Parameter für Basisformkörper und Füllung der Kavität. Durch Inkorporation bestimmter Bestandteile kann einerseits die Löslichkeit der Füllung der Kavität gezielt beschleunigt werden, andererseits kann die Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe aus dieser Füllung zu Vorteilen im Wasch- bzw. Reinigungsprozeß führen. Inhaltsstoffe, die bevorzugt zumindest anteilig in der Kavität lokalisiert sind, sind beispielsweise die weiter unten beschriebenen Tenside, Enzyme, soil-release-Polymere, Gerüststoffe, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, optischen Aufheller Silberschutzmittel usw..

Der Basisformkörper besitzt in bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung ein hohes spezifisches Gewicht. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von 1000 kgdm⁻³

³, vorzugsweise oberhalb von 1025 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1050 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Weitere Einzelheiten zu physikalischen Parametern des Basisformkörpers bzw. der fertigen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sowie Angaben zur Herstellung finden sich weiter unten. Es folgt eine Darstellung der bevorzugten Inhaltsstoffe des Basisformkörpers.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewichts des Basisformkörpers, enthält.

In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können alle üblicherweise in Wasch- und Reinigungsmitteln eingesetzten Gerüststoffe enthalten sein, insbesondere also Zeolithe, Silikate, Carbonate, organische Cobuilder und –wo keine ökologischen Vorurteile gegen ihren Einsatz bestehen– auch die Phosphate.

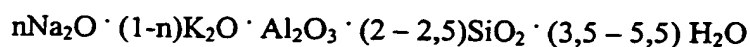
Geeignete kristalline, schichtförmige Natriumsilikate besitzen die allgemeine Formel $\text{NaMSi}_x\text{O}_{2x+1} \cdot y\text{H}_2\text{O}$, wobei M Natrium oder Wasserstoff bedeutet, x eine Zahl von 1,9 bis 4 und y eine Zahl von 0 bis 20 ist und bevorzugte Werte für x 2, 3 oder 4 sind. Derartige kristalline Schichtsilikate werden beispielsweise in der europäischen Patentanmeldung **EP-A-0 164 514** beschrieben. Bevorzugte kristalline Schichtsilikate der angegebenen Formel sind solche, in denen M für Natrium steht und x die Werte 2 oder 3 annimmt. Insbesondere sind sowohl β - als auch δ -Natriumdisilikate $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ bevorzugt, wobei β -Natriumdisilikat beispielsweise nach dem Verfahren erhalten werden kann, das in der internationalen Patentanmeldung **WO-A-91/08171** beschrieben ist.

Einsetzbar sind auch amorphe Natriumsilikate mit einem Modul $\text{Na}_2\text{O} : \text{SiO}_2$ von 1:2 bis 1:3,3, vorzugsweise von 1:2 bis 1:2,8 und insbesondere von 1:2 bis 1:2,6, welche löseverzögert sind und Sekundärwascheigenschaften aufweisen. Die Löseverzögerung gegenüber herkömmlichen amorphen Natriumsilikaten kann dabei auf verschiedene Weise, beispiels-

weise durch Oberflächenbehandlung, Compoundierung, Kompaktierung/ Verdichtung oder durch Übertrocknung hervorgerufen worden sein. Im Rahmen dieser Erfindung wird unter dem Begriff "amorph" auch "röntgenamorph" verstanden. Dies heißt, daß die Silikate bei Röntgenbeugungsexperimenten keine scharfen Röntgenreflexe liefern, wie sie für kristalline Substanzen typisch sind, sondern allenfalls ein oder mehrere Maxima der gestreuten Röntgenstrahlung, die eine Breite von mehreren Gradeinheiten des Beugungswinkels aufweisen. Es kann jedoch sehr wohl sogar zu besonders guten Buildereigenschaften führen, wenn die Silikatpartikel bei Elektronenbeugungsexperimenten verwaschene oder sogar scharfe Beugungsmaxima liefern. Dies ist so zu interpretieren, daß die Produkte mikrokristalline Bereiche der Größe 10 bis einige Hundert nm aufweisen, wobei Werte bis max. 50 nm und insbesondere bis max. 20 nm bevorzugt sind. Derartige sogenannte röntgenamorphe Silikate, welche ebenfalls eine Löseverzögerung gegenüber den herkömmlichen Wassergläsern aufweisen, werden beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung **DE-A- 44 00 024** beschrieben. Insbesondere bevorzugt sind verdichtete/kompaktierte amorphe Silikate, compoundierte amorphe Silikate und übertrocknete röntgenamorphe Silikate.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Der eingesetzte feinkristalline, synthetische und gebundenes Wasser enthaltende Zeolith ist vorzugsweise Zeolith A und/oder P. Als Zeolith P wird Zeolith MAP® (Handelsprodukt der Firma Crosfield) besonders bevorzugt. Geeignet sind jedoch auch Zeolith X sowie Mischungen aus A, X und/oder P. Kommerziell erhältlich und im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt einsetzbar ist beispielsweise auch ein Co-Kristallisat aus Zeolith X und Zeolith A (ca. 80 Gew.-% Zeolith X), das von der Firma CONDEA Augusta S.p.A. unter dem Markennamen VEGOBOND AX® vertrieben wird und durch die Formel



beschrieben werden kann. Der Zeolith kann dabei sowohl als Gerüststoff in einem granularen Compound eingesetzt, als auch zu einer Art "Abpuderung" der gesamten zu verpressenden Mischung verwendet werden, wobei üblicherweise beide Wege zur Inkorporation des Zeoliths in das Vorgemisch genutzt werden. Geeignete Zeolithe weisen eine mittlere Teilchengröße von weniger als 10 μm (Volumenverteilung; Meßmethode: Coulter Counter) auf und enthalten vorzugsweise 18 bis 22 Gew.-%, insbesondere 20 bis 22 Gew.-% an gebundenem Wasser.

Selbstverständlich ist auch ein Einsatz der allgemein bekannten Phosphate als Buildersubstanzen möglich, sofern ein derartiger Einsatz nicht aus ökologischen Gründen vermieden werden sollte. Unter der Vielzahl der kommerziell erhältlichen Phosphate haben die Alkalimetallphosphate unter besonderer Bevorzugung von Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat) in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie die größte Bedeutung.

Alkalimetallphosphate ist dabei die summarische Bezeichnung für die Alkalimetall- (insbesondere Natrium- und Kalium-) -Salze der verschiedenen Phosphorsäuren, bei denen man Metaphosphorsäuren $(\text{HPO}_3)_n$ und Orthophosphorsäure H_3PO_4 neben höhermolekularen Vertretern unterscheiden kann. Die Phosphate vereinen dabei mehrere Vorteile in sich: Sie wirken als Alkaliträger, verhindern Kalkbeläge auf Maschinenteilen bzw. Kalkinkrustationen in Geweben und tragen überdies zur Reinigungsleistung bei.

Natriumdihydrogenphosphat, NaH_2PO_4 , existiert als Dihydrat (Dichte 1,91 gcm^{-3} , Schmelzpunkt 60°) und als Monohydrat (Dichte 2,04 gcm^{-3}). Beide Salze sind weiße, in Wasser sehr leicht lösliche Pulver, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und bei 200°C in das schwach saure Diphosphat (Dinatriumhydrogendiphosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$), bei höherer Temperatur in Natriumtrimetaphosphat ($\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$) und Maddrellsches Salz (siehe unten), übergehen. NaH_2PO_4 reagiert sauer; es entsteht, wenn Phosphorsäure mit Natronlauge auf einen pH-Wert von 4,5 eingestellt und die Maische versprüht wird. Kaliumdihydrogenphosphat (primäres oder einbasiges Kaliumphosphat, Kaliumbiphosphat, KDP), KH_2PO_4 , ist ein weißes Salz der Dichte 2,33 gcm^{-3} , hat einen Schmelzpunkt 253° [Zersetzung unter Bildung von Kaliumpolyphosphat $(\text{KPO}_3)_x$] und ist leicht löslich in Wasser.

Dinatriumphosphat (sekundäres Natriumphosphat), Na_2HPO_4 , ist ein farbloses, sehr leicht wasserlösliches kristallines Salz. Es existiert wasserfrei und mit 2 Mol. (Dichte $2,066 \text{ gcm}^{-3}$, Wasserverlust bei 95°), 7 Mol. (Dichte $1,68 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 48° unter Verlust von 5 H_2O) und 12 Mol. Wasser (Dichte $1,52 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 35° unter Verlust von 5 H_2O), wird bei 100° wasserfrei und geht bei stärkerem Erhitzen in das Diphosphat $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ über. Dinatriumphosphat wird durch Neutralisation von Phosphorsäure mit Sodalösung unter Verwendung von Phenolphthalein als Indikator hergestellt. Dikaliumhydrogenphosphat (sekundäres od. zweibasiges Kaliumphosphat), K_2HPO_4 , ist ein amorphes, weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist.

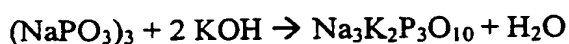
Trinatriumphosphat, tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sind farblose Kristalle, die als Dodecahydrat eine Dichte von $1,62 \text{ gcm}^{-3}$ und einen Schmelzpunkt von $73\text{--}76^\circ\text{C}$ (Zersetzung), als Decahydrat (entsprechend 19–20% P_2O_5) einen Schmelzpunkt von 100°C und in wasserfreier Form (entsprechend 39–40% P_2O_5) eine Dichte von $2,536 \text{ gcm}^{-3}$ aufweisen. Trinatriumphosphat ist in Wasser unter alkalischer Reaktion leicht löslich und wird durch Eindampfen einer Lösung aus genau 1 Mol Dinatriumphosphat und 1 Mol NaOH hergestellt. Trikaliumphosphat (tertiäres oder dreibasiges Kaliumphosphat), K_3PO_4 , ist ein weißes, zerfließliches, körniges Pulver der Dichte $2,56 \text{ gcm}^{-3}$, hat einen Schmelzpunkt von 1340° und ist in Wasser mit alkalischer Reaktion leicht löslich. Es entsteht z.B. beim Erhitzen von Thomasschlacke mit Kohle und Kaliumsulfat. Trotz des höheren Preises werden in der Reinigungsmittel-Industrie die leichter löslichen, daher hochwirksamen, Kaliumphosphate gegenüber entsprechenden Natrium-Verbindungen vielfach bevorzugt.

Tetranatriumdiphosphat (Natriumpyrophosphat), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in wasserfreier Form (Dichte $2,534 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 988° , auch 880° angegeben) und als Decahydrat (Dichte $1,815\text{--}1,836 \text{ gcm}^{-3}$, Schmelzpunkt 94° unter Wasserverlust). Bei Substanzen sind farblose, in Wasser mit alkalischer Reaktion lösliche Kristalle. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht beim Erhitzen von Dinatriumphosphat auf $>200^\circ$ oder indem man Phosphorsäure mit Soda im stöchiometrischem Verhältnis umsetzt und die Lösung durch Versprühen entwässert. Das Decahydrat komplexiert Schwermetall-Salze und Härtebildner und verringert daher die Härte des Wassers. Kaliumdiphosphat (Kaliumpyrophosphat), $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$, existiert in Form

des Trihydrats und stellt ein farbloses, hygroskopisches Pulver mit der Dichte $2,33 \text{ gcm}^{-3}$ dar, das in Wasser löslich ist, wobei der pH-Wert der 1%igen Lösung bei 25° 10,4 beträgt.

Durch Kondensation des NaH_2PO_4 bzw. des KH_2PO_4 entstehen höhermol. Natrium- und Kaliumphosphate, bei denen man cyclische Vertreter, die Natrium- bzw. Kaliummetaphosphate und kettenförmige Typen, die Natrium- bzw. Kaliumpolyphosphate, unterscheiden kann. Insbesondere für letztere sind eine Vielzahl von Bezeichnungen in Gebrauch: Schmelz- oder Glühphosphate, Grahamsches Salz, Kurrolsches und Maddrellsches Salz. Alle höheren Natrium- und Kaliumphosphate werden gemeinsam als kondensierte Phosphate bezeichnet.

Das technisch wichtige Pentanatriumtriphosphat, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Natriumtripolyphosphat), ist ein wasserfrei oder mit 6 H_2O kristallisierendes, nicht hygroskopisches, weißes, wasserlösliches Salz der allgemeinen Formel $\text{NaO}[\text{P}(\text{O})(\text{ONa})\text{O}]_n\text{Na}$ mit $n=3$. In 100 g Wasser lösen sich bei Zimmertemperatur etwa 17 g, bei 60° ca. 20 g, bei 100° rund 32 g des kristallwasserfreien Salzes; nach zweistündigem Erhitzen der Lösung auf 100° entstehen durch Hydrolyse etwa 8% Orthophosphat und 15% Diphosphat. Bei der Herstellung von Pentanatriumtriphosphat wird Phosphorsäure mit Sodalösung oder Natronlauge im stöchiometrischen Verhältnis zur Reaktion gebracht und die Lsg. durch Versprühen entwässert. Ähnlich wie Grahamsches Salz und Natriumdiphosphat löst Pentanatriumtriphosphat viele unlösliche Metall-Verbindungen (auch Kalkseifen usw.). Pentakaliumtriphosphat, $\text{K}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ (Kaliumtripolyphosphat), kommt beispielsweise in Form einer 50 Gew.-%igen Lösung ($> 23\% \text{ P}_2\text{O}_5$, $25\% \text{ K}_2\text{O}$) in den Handel. Die Kaliumpolyphosphate finden in der Wasch- und Reinigungsmittel-Industrie breite Verwendung. Weiter existieren auch Natriumkaliumtripolyphosphate, welche ebenfalls im Rahmen der vorliegenden Erfindung einsetzbar sind. Diese entstehen beispielsweise, wenn man Natriumtrimetaphosphat mit KOH hydrolysiert:



Diese sind erfindungsgemäß genau wie Natriumtripolyphosphat, Kaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus diesen beiden einsetzbar; auch Mischungen aus Natriumtripolyphos-

phat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Mischungen aus Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat oder Gemische aus Natriumtripolyphosphat und Kaliumtripolyphosphat und Natriumkaliumtripolyphosphat sind erfindungsgemäß einsetzbar.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Als weitere Bestandteile können Alkaliträger zugegen sein. Als Alkaliträger gelten beispielsweise Alkalimetallhydroxide, Alkalimetallcarbonate, Alkalimetallhydrogencarbonate, Alkalimetallsesquicarbonat, die genannten Alkalisilikate, Alkalimetasilikate, und Mischungen der vorgenannten Stoffe, wobei im Sinne dieser Erfindung bevorzugt die Alkalicarbonate, insbesondere Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Natriumsesquicarbonat eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat. Ebenfalls besonders bevorzugt ist ein Buildersystem enthaltend eine Mischung aus Tripolyphosphat und Natriumcarbonat und Natriumdisilikat.

In besonders bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als organische Cobuilder können in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern insbesondere Polycarboxylate / Polycarbonsäuren, polymere Polycarboxylate, Asparaginsäure, Polyacetale, Dextrine, weitere organische Cobuilder (siehe unten) sowie Phosphonate eingesetzt werden. Diese Stoffklassen werden nachfolgend beschrieben.

Brauchbare organische Gerüstsubstanzen sind beispielsweise die in Form ihrer Natriumsalze einsetzbaren Polycarbonsäuren, wobei unter Polycarbonsäuren solche Carbonsäuren verstanden werden, die mehr als eine Säurefunktion tragen. Beispielsweise sind dies Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Zuckersäuren, Aminocarbonsäuren, Nitrilotriessigsäure (NTA), sofern ein derartiger Einsatz aus ökologischen Gründen nicht zu beanstanden ist, sowie Mischungen aus diesen. Bevorzugte Salze sind die Salze der Polycarbonsäuren wie Citronensäure, Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Weinsäure, Zuckersäuren und Mischungen aus diesen.

Auch die Säuren an sich können eingesetzt werden. Die Säuren besitzen neben ihrer Builderwirkung typischerweise auch die Eigenschaft einer Säuerungskomponente und dienen somit auch zur Einstellung eines niedrigeren und milderer pH-Wertes von Wasch- oder Reinigungsmitteln. Insbesondere sind hierbei Citronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Gluconsäure und beliebige Mischungen aus diesen zu nennen.

Als Builder sind weiter polymere Polycarboxylate geeignet, dies sind beispielsweise die Alkalimetallsalze der Polyacrylsäure oder der Polymethacrylsäure, beispielsweise solche mit einer relativen Molekülmasse von 500 bis 70000 g/mol.

Bei den für polymere Polycarboxylate angegebenen Molmassen handelt es sich im Sinne dieser Schrift um gewichtsmittlere Molmassen M_w der jeweiligen Säureform, die grundsätzlich mittels Gelpermeationschromatographie (GPC) bestimmt wurden, wobei ein UV-Detektor eingesetzt wurde. Die Messung erfolgte dabei gegen einen externen Polyacrylsäure-Standard, der aufgrund seiner strukturellen Verwandtschaft mit den untersuchten Polymeren realistische Molgewichtswerte liefert. Diese Angaben weichen deutlich von den Molgewichtsangaben ab, bei denen Polystyrolsulfonsäuren als Standard eingesetzt werden.

Die gegen Polystyrolsulfonsäuren gemessenen Molmassen sind in der Regel deutlich höher als die in dieser Schrift angegebenen Molmassen.

Geeignete Polymere sind insbesondere Polyacrylate, die bevorzugt eine Molekülmasse von 2000 bis 20000 g/mol aufweisen. Aufgrund ihrer überlegenen Löslichkeit können aus dieser Gruppe wiederum die kurzkettigen Polyacrylate, die Molmassen von 2000 bis 10000 g/mol, und besonders bevorzugt von 3000 bis 5000 g/mol, aufweisen, bevorzugt sein.

Geeignet sind weiterhin copolymere Polycarboxylate, insbesondere solche der Acrylsäure mit Methacrylsäure und der Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Maleinsäure. Als besonders geeignet haben sich Copolymere der Acrylsäure mit Maleinsäure erwiesen, die 50 bis 90 Gew.-% Acrylsäure und 50 bis 10 Gew.-% Maleinsäure enthalten. Ihre relative Molekülmasse, bezogen auf freie Säuren, beträgt im allgemeinen 2000 bis 70000 g/mol, vorzugsweise 20000 bis 50000 g/mol und insbesondere 30000 bis 40000 g/mol.

Die (co-)polymeren Polycarboxylate können entweder als Pulver oder als wäßrige Lösung eingesetzt werden. Der Gehalt der Mittel an (co-)polymeren Polycarboxylaten beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 10 Gew.-%.

Zur Verbesserung der Wasserlöslichkeit können die Polymere auch Allylsulfonsäuren, wie beispielsweise Allyloxybenzolsulfonsäure und Methallylsulfonsäure, als Monomer enthalten.

Insbesondere bevorzugt sind auch biologisch abbaubare Polymere aus mehr als zwei verschiedenen Monomereinheiten, beispielsweise solche, die als Monomere Salze der Acrylsäure und der Maleinsäure sowie Vinylalkohol bzw. Vinylalkohol-Derivate oder die als Monomere Salze der Acrylsäure und der 2-Alkylallylsulfonsäure sowie Zucker-Derivate enthalten.

Weitere bevorzugte Copolymere sind solche, die in den deutschen Patentanmeldungen **DE-A-43 03 320** und **DE-A-44 17 734** beschrieben werden und als Monomere vorzugsweise Acrolein und Acrylsäure/Acrylsäuresalze bzw. Acrolein und Vinylacetat aufweisen.

Ebenso sind als weitere bevorzugte Buildersubstanzen polymere Aminodicarbonsäuren, deren Salze oder deren Vorläufersubstanzen zu nennen. Besonders bevorzugt sind Polyasparaginsäuren bzw. deren Salze und Derivate, von denen in der deutschen Patentanmeldung **DE-A-195 40 086** offenbart wird, daß sie neben Cobuilder-Eigenschaften auch eine bleichstabilisierende Wirkung aufweisen.

Weitere geeignete Buildersubstanzen sind Polyacetale, welche durch Umsetzung von Dialdehyden mit Polyolcarbonsäuren, welche 5 bis 7 C-Atome und mindestens 3 Hydroxylgruppen aufweisen, erhalten werden können. Bevorzugte Polyacetale werden aus Dialdehyden wie Glyoxal, Glutaraldehyd, Terephthalaldehyd sowie deren Gemischen und aus Polyolcarbonsäuren wie Gluconsäure und/oder Glucoheptonsäure erhalten.

Weitere geeignete organische Buildersubstanzen sind Dextrine, beispielsweise Oligomere bzw. Polymere von Kohlenhydraten, die durch partielle Hydrolyse von Stärken erhalten werden können. Die Hydrolyse kann nach üblichen, beispielsweise säure- oder enzymkatalysierten Verfahren durchgeführt werden. Vorzugsweise handelt es sich um Hydrolyseprodukte mit mittleren Molmassen im Bereich von 400 bis 500000 g/mol. Dabei ist ein Polysaccharid mit einem Dextrose-Äquivalent (DE) im Bereich von 0,5 bis 40, insbesondere von 2 bis 30 bevorzugt, wobei DE ein gebräuchliches Maß für die reduzierende Wirkung eines Polysaccharids im Vergleich zu Dextrose, welche ein DE von 100 besitzt, ist. Brauchbar sind sowohl Maltodextrine mit einem DE zwischen 3 und 20 und Trockenglucosesirupe mit einem DE zwischen 20 und 37 als auch sogenannte Gelbdextrine und Weißdextrine mit höheren Molmassen im Bereich von 2000 bis 30000 g/mol.

Bei den oxidierten Derivaten derartiger Dextrine handelt es sich um deren Umsetzungsprodukte mit Oxidationsmitteln, welche in der Lage sind, mindestens eine Alkoholfunktion des Saccharidrings zur Carbonsäurefunktion zu oxidieren. Derartige oxidierte Dextrine und Verfahren ihrer Herstellung sind beispielsweise aus den europäischen Patentanmeldungen **EP-A-0 232 202**, **EP-A-0 427 349**, **EP-A-0 472 042** und **EP-A-0 542 496** sowie den internationalen Patentanmeldungen **WO 92/18542**, **WO 93/08251**, **WO 93/16110**, **WO 94/28030**, **WO 95/07303**, **WO 95/12619** und **WO 95/20608** bekannt. Ebenfalls geeignet ist ein oxidiertes Oligosaccharid gemäß der deutschen Patentanmeldung **DE-A-**

196 00 018. Ein an C₆ des Saccharidrings oxidiertes Produkt kann besonders vorteilhaft sein.

Auch Oxydisuccinate und andere Derivate von Disuccinaten, vorzugsweise Ethylendiamindisuccinat, sind weitere geeignete Cobuilder. Dabei wird Ethylendiamin-N,N'-disuccinat (EDDS) bevorzugt in Form seiner Natrium- oder Magnesiumsalze verwendet. Weiterhin bevorzugt sind in diesem Zusammenhang auch Glycerindisuccinate und Glycerintrisuccinate. Geeignete Einsatzmengen liegen in zeolithhaltigen und/oder silicathaltigen Formulierungen bei 3 bis 15 Gew.-%.

Weitere brauchbare organische Cobuilder sind beispielsweise acetylierte Hydroxycarbonsäuren bzw. deren Salze, welche gegebenenfalls auch in Lactonform vorliegen können und welche mindestens 4 Kohlenstoffatome und mindestens eine Hydroxygruppe sowie maximal zwei Säuregruppen enthalten. Derartige Cobuilder werden beispielsweise in der internationalen Patentanmeldung **WO 95/20029** beschrieben.

Eine weitere Substanzklasse mit Cobuildereigenschaften stellen die Phosphonate dar. Dabei handelt es sich insbesondere um Hydroxyalkan- bzw. Aminoalkanphosphonate. Unter den Hydroxyalkanphosphonaten ist das 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonat (HEDP) von besonderer Bedeutung als Cobuilder. Es wird vorzugsweise als Natriumsalz eingesetzt, wobei das Dinatriumsalz neutral und das Tetranatriumsalz alkalisch (pH 9) reagiert. Als Aminoalkanphosphonate kommen vorzugsweise Ethylendiamintetramethylenphosphonat (EDTMP), Diethylentriaminpentamethylenphosphonat (DTPMP) sowie deren höhere Homologe in Frage. Sie werden vorzugsweise in Form der neutral reagierenden Natriumsalze, z. B. als Hexanatriumsalz der EDTMP bzw. als Hepta- und Octa-Natriumsalz der DTPMP, eingesetzt. Als Builder wird dabei aus der Klasse der Phosphonate bevorzugt HEDP verwendet. Die Aminoalkanphosphonate besitzen zudem ein ausgeprägtes Schwermetallbindevermögen. Dementsprechend kann es, insbesondere wenn die Mittel auch Bleiche enthalten, bevorzugt sein, Aminoalkanphosphonate, insbesondere DTPMP, einzusetzen, oder Mischungen aus den genannten Phosphonaten zu verwenden.

Darüber hinaus können alle Verbindungen, die in der Lage sind, Komplexe mit Erdalkalitionen auszubilden, als Cobuilder eingesetzt werden.

Die Menge an Gerüststoff beträgt üblicherweise zwischen 10 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 15 und 60 Gew.-% und insbesondere zwischen 20 und 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf den Basisformkörper. Wiederum ist die Menge an eingesetzten Buildern abhängig vom Verwendungszweck, so daß Bleichmittletabletten höhere Mengen an Gerüststoffen aufweisen können (beispielsweise zwischen 20 und 70 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 25 und 65 Gew.-% und insbesondere zwischen 30 und 55 Gew.-%), als beispielsweise Waschmittletabletten (üblicherweise 10 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 12,5 bis 45 Gew.-% und insbesondere zwischen 17,5 und 37,5 Gew.-%).

Die genannten Substanzen aus der Gruppe der Gerüststoffe und Cobuilder können selbstverständlich Bestandteil der in der Kavität enthaltenen Zusammensetzungen sein.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten weiterhin ein oder mehrere Tensid(e). In den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern können anionische, nichtionische, kationische und/oder amphotere Tenside beziehungsweise Mischungen aus diesen eingesetzt werden. Bevorzugt sind aus anwendungstechnischer Sicht für Waschmittletabletten Mischungen aus anionischen und nichtionischen Tensiden und für Reinigungsmittletabletten nichtionische Tenside. Der Gesamttensidgehalt der Formkörper liegt im Falle von Waschmittletabletten bei 5 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Formkörpergewicht, wobei Tensidgehalte über 15 Gew.-% bevorzugt sind, während Reinigungsmittletabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise unter 5 Gew.-% Tensid(e) enthalten.

Als anionische Tenside werden beispielsweise solche vom Typ der Sulfonate und Sulfate eingesetzt. Als Tenside vom Sulfonat-Typ kommen dabei vorzugsweise C₉₋₁₃-Alkylbenzolsulfonate, Olefinsulfonate, d.h. Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten sowie Disulfonaten, wie man sie beispielsweise aus C₁₂₋₁₈-Monoolefinen mit end- oder innenständiger Doppelbindung durch Sulfonieren mit gasförmigem Schwefeltrioxid und anschließende alkalische oder saure Hydrolyse der Sulfonierungsprodukte erhält, in Betracht. Geeignet sind auch Alkansulfonate, die aus C₁₂₋₁₈-Alkanen beispielsweise durch Sulfochlorierung oder Sulfoxidation mit anschließender Hydrolyse bzw. Neutralisation

gewonnen werden. Ebenso sind auch die Ester von α -Sulfofettsäuren (Estersulfonate), z.B. die α -sulfonylierten Methylester der hydrierten Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren geeignet.

Weitere geeignete Aniontenside sind sulfurierte Fettsäureglycerinester. Unter Fettsäureglycerinestern sind die Mono-, Di- und Triester sowie deren Gemische zu verstehen, wie sie bei der Herstellung durch Veresterung von einem Monoglycerin mit 1 bis 3 Mol Fettsäure oder bei der Umesterung von Triglyceriden mit 0,3 bis 2 Mol Glycerin erhalten werden. Bevorzugte sulfurierte Fettsäureglycerinester sind dabei die Sulfierprodukte von gesättigten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, beispielsweise der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Myristinsäure, Laurinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure oder Behensäure.

Als Alk(en)ylsulfate werden die Alkali- und insbesondere die Natriumsalze der Schwefelsäurehalbester der C_{12} - C_{18} -Fettalkohole, beispielsweise aus Kokosfettalkohol, Talgfettalkohol, Lauryl-, Myristyl-, Cetyl- oder Stearylalkohol oder der C_{10} - C_{20} -Oxoalkohole und diejenigen Halbester sekundärer Alkohole dieser Kettenlängen bevorzugt. Weiterhin bevorzugt sind Alk(en)ylsulfate der genannten Kettenlänge, welche einen synthetischen, auf petrochemischer Basis hergestellten geradkettigen Alkylrest enthalten, die ein analoges Abbauverhalten besitzen wie die adäquaten Verbindungen auf der Basis von fettchemischen Rohstoffen. Aus waschtechnischem Interesse sind die C_{12} - C_{16} -Alkylsulfate und C_{12} - C_{15} -Alkylsulfate sowie C_{14} - C_{15} -Alkylsulfate bevorzugt. Auch 2,3-Alkylsulfate, welche beispielsweise gemäß den US-Patentschriften 3,234,258 oder 5,075,041 hergestellt werden und als Handelsprodukte der Shell Oil Company unter dem Namen DAN[®] erhalten werden können, sind geeignete Aniontenside.

Auch die Schwefelsäuremonoester der mit 1 bis 6 Mol Ethylenoxid ethoxylierten geradkettigen oder verzweigten C_{7-21} -Alkohole, wie 2-Methyl-verzweigte C_{9-11} -Alkohole mit im Durchschnitt 3,5 Mol Ethylenoxid (EO) oder C_{12-18} -Fettalkohole mit 1 bis 4 EO, sind geeignet. Sie werden in Reinigungsmitteln aufgrund ihres hohen Schaumverhaltens nur in relativ geringen Mengen, beispielsweise in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, eingesetzt.

Weitere geeignete Aniontenside sind auch die Salze der Alkylsulfobernsteinsäure, die auch als Sulfosuccinate oder als Sulfobernsteinsäureester bezeichnet werden und die Monoester und/oder Diester der Sulfobernsteinsäure mit Alkoholen, vorzugsweise Fettalkoholen und insbesondere ethoxylierten Fettalkoholen darstellen. Bevorzugte Sulfosuccinate enthalten C₈₋₁₈-Fettalkoholreste oder Mischungen aus diesen. Insbesondere bevorzugte Sulfosuccinate enthalten einen Fettalkoholrest, der sich von ethoxylierten Fettalkoholen ableitet, die für sich betrachtet nichtionische Tenside darstellen (Beschreibung siehe unten). Dabei sind wiederum Sulfosuccinate, deren Fettalkohol-Reste sich von ethoxylierten Fettalkoholen mit eingengter Homologenverteilung ableiten, besonders bevorzugt. Ebenso ist es auch möglich, Alk(en)ylbernsteinsäure mit vorzugsweise 8 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alk(en)ylkette oder deren Salze einzusetzen.

Als weitere anionische Tenside kommen insbesondere Seifen in Betracht. Geeignet sind gesättigte Fettsäureseifen, wie die Salze der Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, hydrierte Erucasäure und Behensäure sowie insbesondere aus natürlichen Fettsäuren, z.B. Kokos-, Palmkern- oder Talgfettsäuren, abgeleitete Seifengemische.

Die anionischen Tenside einschließlich der Seifen können in Form ihrer Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalze sowie als lösliche Salze organischer Basen, wie Mono-, Di- oder Triethanolamin, vorliegen. Vorzugsweise liegen die anionischen Tenside in Form ihrer Natrium- oder Kaliumsalze, insbesondere in Form der Natriumsalze vor.

Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂-

$_{18}$ -Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C_{12-14} -Alkohol mit 3 EO und C_{12-18} -Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine enge Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Außerdem können als weitere nichtionische Tenside auch Alkylglykoside der allgemeinen Formel $RO(G)_x$ eingesetzt werden, in der R einen primären geradkettigen oder methylverzweigten, insbesondere in 2-Stellung methylverzweigten aliphatischen Rest mit 8 bis 22, vorzugsweise 12 bis 18 C-Atomen bedeutet und G das Symbol ist, das für eine Glykoseinheit mit 5 oder 6 C-Atomen, vorzugsweise für Glucose, steht. Der Oligomerisierungsgrad x, der die Verteilung von Monoglykosiden und Oligoglykosiden angibt, ist eine beliebige Zahl zwischen 1 und 10; vorzugsweise liegt x bei 1,2 bis 1,4.

Eine weitere Klasse bevorzugt eingesetzter nichtionischer Tenside, die entweder als alleiniges nichtionisches Tensid oder in Kombination mit anderen nichtionischen Tensiden eingesetzt werden, sind alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder ethoxylierte und propoxylierte Fettsäurealkylester, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette, insbesondere Fettsäuremethylester, wie sie beispielsweise in der japanischen Patentanmeldung JP 58/217598 beschrieben sind oder die vorzugsweise nach dem in der internationalen Patentanmeldung WO-A-90/13533 beschriebenen Verfahren hergestellt werden.

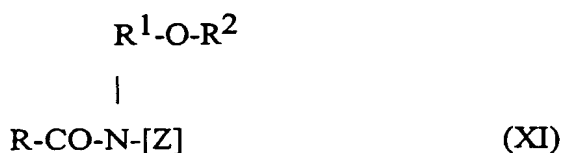
Auch nichtionische Tenside vom Typ der Aminoxide, beispielsweise N-Kokosalkyl-N,N-dimethylaminoxid und N-Talgalkyl-N,N-dihydroxyethylaminoxid, und der Fettsäurealkanamide können geeignet sein. Die Menge dieser nichtionischen Tenside beträgt vorzugsweise nicht mehr als die der ethoxylierten Fettalkohole, insbesondere nicht mehr als die Hälfte davon.

Weitere geeignete Tenside sind Polyhydroxyfettsäureamide der Formel (X),



in der RCO für einen aliphatischen Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, R^1 für Wasserstoff, einen Alkyl- oder Hydroxyalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und [Z] für einen linearen oder verzweigten Polyhydroxyalkylrest mit 3 bis 10 Kohlenstoffatomen und 3 bis 10 Hydroxylgruppen steht. Bei den Polyhydroxyfettsäureamiden handelt es sich um bekannte Stoffe, die üblicherweise durch reduktive Aminierung eines reduzierenden Zuckers mit Ammoniak, einem Alkylamin oder einem Alkanolamin und nachfolgende Acylierung mit einer Fettsäure, einem Fettsäurealkylester oder einem Fettsäurechlorid erhalten werden können.

Zur Gruppe der Polyhydroxyfettsäureamide gehören auch Verbindungen der Formel (XI),



in der R für einen linearen oder verzweigten Alkyl- oder Alkenylrest mit 7 bis 12 Kohlenstoffatomen, R^1 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen und R^2 für einen linearen, verzweigten oder cyclischen Alkylrest oder einen Arylrest oder einen Oxy-Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen steht, wobei C_{1-4} -Alkyl- oder Phenylreste bevorzugt sind und [Z] für einen linearen Polyhydroxyalkylrest steht, dessen Alkylkette mit mindestens zwei Hydroxylgruppen substituiert ist, oder alkoxylierte, vorzugsweise ethoxylierte oder propoxylierte Derivate dieses Restes.

[Z] wird vorzugsweise durch reduktive Aminierung eines reduzierten Zuckers erhalten, beispielsweise Glucose, Fructose, Maltose, Lactose, Galactose, Mannose oder Xylose. Die N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-substituierten Verbindungen können dann beispielsweise nach

der Lehre der internationalen Anmeldung WO-A-95/07331 durch Umsetzung mit Fettsäuremethylestern in Gegenwart eines Alkoxids als Katalysator in die gewünschten Polyhydroxyfettsäureamide überführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind als Waschmitteltabletten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, die anionische(s) und nichtionische(s) Tensid(e) enthalten, wobei anwendungstechnische Vorteile aus bestimmten Mengenverhältnissen, in denen die einzelnen Tensidklassen eingesetzt werden, resultieren können.

So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper besonders bevorzugt, bei denen das Verhältnis von Aniontensid(en) zu Niotensid(en) zwischen 10:1 und 1:10, vorzugsweise zwischen 7,5:1 und 1:5 und insbesondere zwischen 5:1 und 1:2 beträgt. Bevorzugt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Tensid(e), vorzugsweise anionische(s) und/oder nichtionische(s) Tensid(e), in Mengen von 5 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 30 Gew.-% und insbesondere von 12,5 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht, enthalten.

Es kann aus anwendungstechnischer Sicht Vorteile haben, wenn bestimmte Tensidklassen in einigen Phasen der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper oder im gesamten Formkörper, d.h. in allen Phasen, nicht enthalten sind. Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht daher vor, daß mindestens eine Phase der Formkörper frei von nichtionischen Tensiden ist.

Umgekehrt kann aber auch durch den Gehalt einzelner Phasen oder des gesamten Formkörpers, d.h. aller Phasen, an bestimmten Tensiden ein positiver Effekt erzielt werden. Das Einbringen der oben beschriebenen Alkylpolyglycoside hat sich dabei als vorteilhaft erwiesen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, in denen mindestens eine Phase der Formkörper Alkylpolyglycoside enthält.

Ähnlich wie bei den nichtionischen Tensiden können auch aus dem Weglassen von anionischen Tensiden aus einzelnen oder allen Phasen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper resultieren, die sich für bestimmte Anwendungsgebiete besser eignen. Es sind daher im

Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper denkbar, bei denen mindestens eine Phase der Formkörper frei von anionischen Tensiden ist.

Wie bereits erwähnt, beschränkt sich der Einsatz von Tensiden bei Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen vorzugsweise auf den Einsatz nichtionischer Tenside in geringen Mengen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Reinigungsmitteltabletten einzusetzende Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamttensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist. Als Tenside werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise lediglich schwachschäumende nichtionische Tenside eingesetzt. Vertreter aus den Gruppen der anionischen, kationischen oder amphoteren Tenside haben dagegen eine geringere Bedeutung. Mit besonderem Vorzug enthalten die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper für das maschinellen Geschirrspülen nichtionische Tenside, insbesondere nichtionische Tenside aus der Gruppe der alkoxylierten Alkohole. Als nichtionische Tenside werden vorzugsweise alkoxylierte, vorteilhafterweise ethoxylierte, insbesondere primäre Alkohole mit vorzugsweise 8 bis 18 C-Atomen und durchschnittlich 1 bis 12 Mol Ethylenoxid (EO) pro Mol Alkohol eingesetzt, in denen der Alkoholrest linear oder bevorzugt in 2-Stellung methylverzweigt sein kann bzw. lineare und methylverzweigte Reste im Gemisch enthalten kann, so wie sie üblicherweise in Oxoalkoholresten vorliegen. Insbesondere sind jedoch Alkoholethoxylate mit linearen Resten aus Alkoholen nativen Ursprungs mit 12 bis 18 C-Atomen, z.B. aus Kokos-, Palm-, Talgfett- oder Oleylalkohol, und durchschnittlich 2 bis 8 EO pro Mol Alkohol bevorzugt. Zu den bevorzugten ethoxylierten Alkoholen gehören beispielsweise C₁₂₋₁₄-Alkohole mit 3 EO oder 4 EO, C₉₋₁₁-Alkohol mit 7 EO, C₁₃₋₁₅-Alkohole mit 3 EO, 5 EO, 7 EO oder 8 EO, C₁₂₋₁₈-Alkohole mit 3 EO, 5 EO oder 7 EO und Mischungen aus diesen, wie Mischungen aus C₁₂₋₁₄-Alkohol mit 3 EO und C₁₂₋₁₈-Alkohol mit 5 EO. Die angegebenen Ethoxylierungsgrade stellen statistische Mittelwerte dar, die für ein spezielles Produkt eine ganze oder eine gebrochene Zahl sein können. Bevorzugte Alkoholethoxylate weisen eine eingeeengte Homologenverteilung auf (narrow range ethoxylates, NRE). Zusätzlich zu diesen nichtionischen Tensiden können auch

Fettalkohole mit mehr als 12 EO eingesetzt werden. Beispiele hierfür sind Talgfettalkohol mit 14 EO, 25 EO, 30 EO oder 40 EO.

Insbesondere bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Waschmittelformkörpern oder Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen ist es bevorzugt, daß die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein nichtionisches Tensid enthalten, das einen Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur aufweist. Demzufolge enthält mindestens eine der verformbaren Massen im erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt ein nichtionisches Tensid mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 20°C. Bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside weisen Schmelzpunkte oberhalb von 25°C auf, besonders bevorzugt einzusetzende nichtionische Tenside haben Schmelzpunkte zwischen 25 und 60°C, insbesondere zwischen 26,6 und 43,3°C.

Geeignete nichtionische Tenside, die Schmelz- bzw. Erweichungspunkte im genannten Temperaturbereich aufweisen, sind beispielsweise schwachschäumende nichtionische Tenside, die bei Raumtemperatur fest oder hochviskos sein können. Werden bei Raumtemperatur hochviskose Niotenside eingesetzt, so ist bevorzugt, daß diese eine Viskosität oberhalb von 20 Pas, vorzugsweise oberhalb von 35 Pas und insbesondere oberhalb 40 Pas aufweisen. Auch Niotenside, die bei Raumtemperatur wachsartige Konsistenz besitzen, sind bevorzugt.

Bevorzugt als bei Raumtemperatur feste einzusetzende Niotenside stammen aus den Gruppen der alkoxylierten Niotenside, insbesondere der ethoxylierten primären Alkohole und Mischungen dieser Tenside mit strukturell komplizierter aufgebauten Tensiden wie Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen (PO/EO/PO)-Tenside. Solche (PO/EO/PO)-Niotenside zeichnen sich darüber hinaus durch gute Schaumkontrolle aus.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das nichtionische Tenside mit einem Schmelzpunkt oberhalb Raumtemperatur ein ethoxyliertes Niotensid, das aus der Reaktion von einem Monohydroxyalkanol oder Alkylphenol mit 6 bis 20 C-Atomen mit vorzugsweise mindestens 12 Mol, besonders bevorzugt mindestens 15 Mol,

insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid pro Mol Alkohol bzw. Alkylphenol hervorgegangen ist.

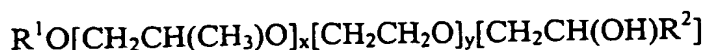
Ein besonders bevorzugtes bei Raumtemperatur festes, einzusetzendes Niotensid wird aus einem geradkettigen Fettalkohol mit 16 bis 20 Kohlenstoffatomen (C_{16-20} -Alkohol), vorzugsweise einem C_{18} -Alkohol und mindestens 12 Mol, vorzugsweise mindestens 15 Mol und insbesondere mindestens 20 Mol Ethylenoxid gewonnen. Hierunter sind die sogenannten „narrow range ethoxylates“ (siehe oben) besonders bevorzugt.

Das bei Raumtemperatur feste Niotensid besitzt vorzugsweise zusätzlich Propylenoxideinheiten im Molekül. Vorzugsweise machen solche PO-Einheiten bis zu 25 Gew.-%, besonders bevorzugt bis zu 20 Gew.-% und insbesondere bis zu 15 Gew.-% der gesamten Molmasse des nichtionischen Tensids aus. Besonders bevorzugte nichtionische Tenside sind ethoxylierte Monohydroxyalkanole oder Alkylphenole, die zusätzlich Polyoxyethylen-Polyoxypropylen Blockcopolymereinheiten aufweisen. Der Alkohol- bzw. Alkylphenolteil solcher Niotensidmoleküle macht dabei vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, besonders bevorzugt mehr als 50 Gew.-% und insbesondere mehr als 70 Gew.-% der gesamten Molmasse solcher Niotenside aus.

Weitere besonders bevorzugt einzusetzende Niotenside mit Schmelzpunkten oberhalb Raumtemperatur enthalten 40 bis 70% eines Polyoxypropylen/Polyoxyethylen/Polyoxypropylen-Blockpolymerblends, der 75 Gew.-% eines umgekehrten Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen mit 17 Mol Ethylenoxid und 44 Mol Propylenoxid und 25 Gew.-% eines Block-Copolymers von Polyoxyethylen und Polyoxypropylen, initiiert mit Trimethylolpropan und enthaltend 24 Mol Ethylenoxid und 99 Mol Propylenoxid pro Mol Trimethylolpropan.

Nichtionische Tenside, die mit besonderem Vorzug eingesetzt werden können, sind beispielsweise unter dem Namen Poly Tergent® SLF-18 von der Firma Olin Chemicals erhältlich.

Ein weiter bevorzugtes Tensid läßt sich durch die Formel



beschreiben, in der R^1 für einen linearen oder verzweigten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus steht, R^2 einen linearen oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 26 Kohlenstoffatomen oder Mischungen hieraus bezeichnet und x für Werte zwischen 0,5 und 1,5 und y für einen Wert von mindestens 15 steht.

Weitere bevorzugt einsetzbare Niotenside sind die endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierten) Niotenside der Formel



in der R^1 und R^2 für lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen stehen, R^3 für H oder einen Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl-, 2-Butyl- oder 2-Methyl-2-Butylrest steht, x für Werte zwischen 1 und 30, k und j für Werte zwischen 1 und 12, vorzugsweise zwischen 1 und 5 stehen. Wenn der Wert $x \geq 2$ ist, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein. R^1 und R^2 sind vorzugsweise lineare oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte, aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei Reste mit 8 bis 18 C-Atomen besonders bevorzugt sind. Für den Rest R^3 sind H, $-CH_3$ oder $-CH_2CH_3$ besonders bevorzugt. Besonders bevorzugte Werte für x liegen im Bereich von 1 bis 20, insbesondere von 6 bis 15.

Wie vorstehend beschrieben, kann jedes R^3 in der obenstehenden Formel unterschiedlich sein, falls $x \geq 2$ ist. Hierdurch kann die Alkylenoxideinheit in der eckigen Klammer variiert werden. Steht x beispielsweise für 3, kann der Rest R^3 ausgewählt werden, um Ethylenoxid- ($R^3 = H$) oder Propylenoxid- ($R^3 = CH_3$) Einheiten zu bilden, die in jedweder Reihenfolge aneinandergesetzt sein können, beispielsweise (EO)(PO)(EO), (EO)(EO)(PO), (EO)(EO)(EO), (PO)(EO)(PO), (PO)(PO)(EO) und (PO)(PO)(PO). Der Wert 3 für x ist

hierbei beispielhaft gewählt worden und kann durchaus größer sein, wobei die Variationsbreite mit steigenden x-Werten zunimmt und beispielsweise eine große Anzahl (EO)-Gruppen, kombiniert mit einer geringen Anzahl (PO)-Gruppen einschließt, oder umgekehrt.

Insbesondere bevorzugte endgruppenverschlossenen Poly(oxyalkylierte) Alkohole der obenstehenden Formel weisen Werte von $k = 1$ und $j = 1$ auf, so daß sich die vorstehende Formel zu



vereinfacht. In der letztgenannten Formel sind R^1 , R^2 und R^3 wie oben definiert und x steht für Zahlen von 1 bis 30, vorzugsweise von 1 bis 20 und insbesondere von 6 bis 18. Besonders bevorzugt sind Tenside, bei denen die Reste R^1 und R^2 9 bis 14 C-Atome aufweisen, R^3 für H steht und x Werte von 6 bis 15 annimmt.

Um den Zerfall hochverdichteter Formkörper zu erleichtern, ist es möglich, Desintegrationshilfsmittel, sogenannte Tablettensprengmittel, in die Basisformkörper einzuarbeiten, um die Zerfallszeiten zu verkürzen. Unter Tablettensprengmitteln bzw. Zerfallsbeschleunigern werden gemäß Römpp (9. Auflage, Bd. 6, S. 4440) und Voigt "*Lehrbuch der pharmazeutischen Technologie*" (6. Auflage, 1987, S. 182-184) Hilfsstoffe verstanden, die für den raschen Zerfall von Tabletten in Wasser oder Magensaft und für die Freisetzung der Pharmaka in resorbierbarer Form sorgen.

Diese Stoffe, die auch aufgrund ihrer Wirkung als "Spreng"mittel bezeichnet werden, vergrößern bei Wasserzutritt ihr Volumen, wobei einerseits das Eigenvolumen vergrößert (Quellung), andererseits auch über die Freisetzung von Gasen ein Druck erzeugt werden kann, der die Tablette in kleinere Partikel zerfallen läßt. Altbekannte Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise Carbonat/Citronensäure-Systeme, wobei auch andere organische Säuren eingesetzt werden können. Quellende Desintegrationshilfsmittel sind beispielsweise synthetische Polymere wie Polyvinylpyrrolidon (PVP) oder natürliche Polymere bzw. mo-

difizierte Naturstoffe wie Cellulose und Stärke und ihre Derivate, Alginat oder Caseinderivate.

Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% eines oder mehrerer Desintegrationshilfsmittel, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht. Enthält nur der Basisformkörper Desintegrationshilfsmittel, so beziehen sich die genannten Angaben nur auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Als bevorzugte Desintegrationsmittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper ein solches Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere 4 bis 6 Gew.-% enthalten. Reine Cellulose weist die formale Bruttozusammensetzung $(C_6H_{10}O_5)_n$ auf und stellt formal betrachtet ein β -1,4-Polyacetal von Cellobiose dar, die ihrerseits aus zwei Molekülen Glucose aufgebaut ist. Geeignete Cellulosen bestehen dabei aus ca. 500 bis 5000 Glucose-Einheiten und haben demzufolge durchschnittliche Molmassen von 50.000 bis 500.000. Als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis verwendbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Cellulose-Derivate, die durch polymeranaloge Reaktionen aus Cellulose erhältlich sind. Solche chemisch modifizierten Cellulosen umfassen dabei beispielsweise Produkte aus Veresterungen bzw. Veretherungen, in denen Hydroxy-Wasserstoffatome substituiert wurden. Aber auch Cellulosen, in denen die Hydroxy-Gruppen gegen funktionelle Gruppen, die nicht über ein Sauerstoffatom gebunden sind, ersetzt wurden, lassen sich als Cellulose-Derivate einsetzen. In die Gruppe der Cellulose-Derivate fallen beispielsweise Alkalicellulosen, Carboxymethylcellulose (CMC), Celluloseester und -ether sowie Aminocellulosen. Die genannten Cellulosederivate werden vorzugsweise nicht allein als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis eingesetzt, sondern in Mischung mit Cellulose verwendet. Der Gehalt dieser Mischungen an Cellulosederivaten beträgt vorzugsweise unterhalb 50 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb 20 Gew.-%, bezogen auf das Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis. Besonders bevorzugt wird als Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis reine Cellulose eingesetzt, die frei von Cellulosederivaten ist.

Die als Desintegrationshilfsmittel eingesetzte Cellulose wird vorzugsweise nicht in feinteiliger Form eingesetzt, sondern vor dem Zumischen zu den zu verpressenden Vorgemischen in eine gröbere Form überführt, beispielsweise granuliert oder kompaktiert. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die Sprengmittel in granularer oder gegebenenfalls cogranulierter Form enthalten, werden in den deutschen Patentanmeldungen **DE 197 09 991** (Stefan Herzog) und **DE 197 10 254** (Henkel) sowie der internationalen Patentanmeldung **WO98/40463** (Henkel) beschrieben. Diesen Schriften sind auch nähere Angaben zur Herstellung granulierter, kompaktierter oder cogranulierter Cellulosesprengmittel zu entnehmen. Die Teilchengrößen solcher Desintegrationsmittel liegen zumeist oberhalb 200 µm, vorzugsweise zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 300 und 1600 µm und insbesondere zu mindestens 90 Gew.-% zwischen 400 und 1200 µm. Die vorstehend genannten und in den zitierten Schriften näher beschriebenen größeren Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt als Desintegrationshilfsmittel einzusetzen und im Handel beispielsweise unter der Bezeichnung Arbocel® TF-30-HG von der Firma Rettenmaier erhältlich.

Als weiteres Desintegrationsmittel auf Cellulosebasis oder als Bestandteil dieser Komponente kann mikrokristalline Cellulose verwendet werden. Diese mikrokristalline Cellulose wird durch partielle Hydrolyse von Cellulosen unter solchen Bedingungen erhalten, die nur die amorphen Bereiche (ca. 30% der Gesamt-Cellulosemasse) der Cellulosen angreifen und vollständig auflösen, die kristallinen Bereiche (ca. 70%) aber unbeschadet lassen. Eine nachfolgende Desaggregation der durch die Hydrolyse entstehenden mikrofeinen Cellulosen liefert die mikrokristallinen Cellulosen, die Primärteilchengrößen von ca. 5 µm aufweisen und beispielsweise zu Granulaten mit einer mittleren Teilchengröße von 200 µm kompaktierbar sind.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthalten zusätzlich ein Desintegrationshilfsmittel, vorzugsweise ein Desintegrationshilfsmittel auf Cellulosebasis, vorzugsweise in granularer, cogranulierter oder kompaktierter Form, in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 3 bis 7 Gew.-% und insbesondere von 4 bis 6 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Formkörpergewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können darüber hinaus sowohl im Basisformkörper als auch in der Kavität ein gasentwickelndes Brausesystem enthalten. Das gasentwickelnde Brausesystem kann aus einer einzigen Substanz bestehen, die bei Kontakt mit Wasser ein Gas freisetzt. Unter diesen Verbindungen ist insbesondere das Magnesiumperoxid zu nennen, das bei Kontakt mit Wasser Sauerstoff freisetzt. Üblicherweise besteht das gasfreisetzende Sprudelsystem jedoch seinerseits aus mindestens zwei Bestandteilen, die miteinander unter Gasbildung reagieren. Während hier eine Vielzahl von Systemen denk- und ausführbar ist, die beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff freisetzen, wird sich das in den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern eingesetzte Sprudelsystem sowohl anhand ökonomischer als auch anhand ökologischer Gesichtspunkte auswählen lassen. Bevorzugte Brausesysteme bestehen aus Alkalimetallcarbonat und/oder -hydrogencarbonat sowie einem Acidifizierungsmittel, das geeignet ist, aus den Alkalimetallsalzen in wäßrige Lösung Kohlendioxid freizusetzen.

Bei den Alkalimetallcarbonaten bzw. -hydrogencarbonaten sind die Natrium- und Kaliumsalze aus Kostengründen gegenüber den anderen Salzen deutlich bevorzugt. Selbstverständlich müssen nicht die betreffenden reinen Alkalimetallcarbonate bzw. -hydrogencarbonate eingesetzt werden; vielmehr können Gemische unterschiedlicher Carbonate und Hydrogencarbonate bevorzugt sein.

In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörper werden als Brausesystem 2 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% eines Alkalimetallcarbonats oder -hydrogencarbonats sowie 1 bis 15, vorzugsweise 2 bis 12 und insbesondere 3 bis 10 Gew.-% eines Acidifizierungsmittels, jeweils bezogen auf den gesamten Formkörper, eingesetzt.

Als Acidifizierungsmittel, die aus den Alkalisalzen in wäßriger Lösung Kohlendioxid freisetzen, sind beispielsweise Borsäure sowie Alkalimetallhydrogensulfate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und andere anorganische Salze einsetzbar. Bevorzugt werden allerdings organische Acidifizierungsmittel verwendet, wobei die Citronensäure ein besonders bevorzugtes Acidifizierungsmittel ist. Einsetzbar sind aber auch insbesondere die anderen festen

Mono-, Oligo- und Polycarbonsäuren. Aus dieser Gruppe wiederum bevorzugt sind Weinsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Adipinsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Oxalsäure sowie Polyacrylsäure. Organische Sulfonsäuren wie Amidosulfonsäure sind ebenfalls einsetzbar. Kommerziell erhältlich und als Acidifizierungsmittel im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls bevorzugt einsetzbar ist Sokalan® DCS (Warenzeichen der BASF), ein Gemisch aus Bernsteinsäure (max. 31 Gew.-%), Glutarsäure (max. 50 Gew.-%) und Adipinsäure (max. 33 Gew.-%).

Bevorzugt sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen als Acidifizierungsmittel im Brausesystem ein Stoff aus der Gruppe der organischen Di-, Tri- und Oligocarbonsäuren bzw. Gemische aus diesen eingesetzt werden.

Unter den als Bleichmittel dienenden, in Wasser H_2O_2 liefernden Verbindungen haben das Natriumperborattetrahydrat und das Natriumperboratmonohydrat besondere Bedeutung. Weitere brauchbare Bleichmittel sind beispielsweise Natriumpercarbonat, Peroxypyrophosphate, Citratperhydrate sowie H_2O_2 liefernde persäure Salze oder Persäuren, wie Perbenzoate, Peroxophthalate, Diperazelaensäure, Phthaloiminopersäure oder Diperdodecandisäure. Erfindungsgemäße Reinigungsmittel können auch Bleichmittel aus der Gruppe der organischen Bleichmittel enthalten. Typische organische Bleichmittel sind die Diacylperoxide, wie z.B. Dibenzoylperoxid. Weitere typische organische Bleichmittel sind die Peroxysäuren, wobei als Beispiele besonders die Alkylperoxysäuren und die Arylperoxysäuren genannt werden. Bevorzugte Vertreter sind (a) die Peroxybenzoesäure und ihre ringssubstituierten Derivate, wie Alkylperoxybenzoesäuren, aber auch Peroxy- α -Naphthoesäure und Magnesiummonoperphthalat, (b) die aliphatischen oder substituiert aliphatischen Peroxysäuren, wie Peroxylaurinsäure, Peroxystearinsäure, ϵ -Phthalimidoperoxycaprinsäure [Phthaloiminoperoxyhexansäure (PAP)], o-Carboxybenzamidoperoxycaprinsäure, N-nonenylamidoperadipinsäure und N-nonenylamidopersuccinate, und (c) aliphatische und araliphatische Peroxydicarbonsäuren, wie 1,12-Diperoxycarbonsäure, 1,9-Diperoxyazelaensäure, Diperoxysebacinsäure, Diperoxybrassyssäure, die Diperoxy-phthalsäuren, 2-Decyldiperoxybutan-1,4-disäure, N,N-Terephthaloyl-di(6-aminopercaprinsäure) können eingesetzt werden.

Als Bleichmittel in den erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörpern für das maschinelle Geschirrspülen können auch Chlor oder Brom freisetzende Substanzen eingesetzt werden. Unter den geeigneten Chlor oder Brom freisetzenden Materialien kommen beispielsweise heterocyclische N-Brom- und N-Chloramide, beispielsweise Trichlorisocyanursäure, Tribromisocyanursäure, Dibromisocyanursäure und/oder Dichlorisocyanursäure (DICA) und/oder deren Salze mit Kationen wie Kalium und Natrium in Betracht. Hydantoinverbindungen, wie 1,3-Dichlor-5,5-dimethylhydanthoin sind ebenfalls geeignet.

Die Bleichmittel werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 2,5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 5 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Bleichaktivatoren, die die Wirkung der Bleichmittel unterstützen, können ebenfalls Bestandteil des Basisformkörpers sein. Bekannte Bleichaktivatoren sind Verbindungen, die eine oder mehrere N- bzw. O-Acylgruppen enthalten, wie Substanzen aus der Klasse der Anhydride, der Ester, der Imide und der acylierten Imidazole oder Oxime. Beispiele sind Tetraacetylethylendiamin TAED, Tetraacetyl-methylendiamin TAMD und Tetraacetylhexylendiamin TAHD, aber auch Pentaacetylglucose PAG, 1,5-Diacetyl-2,2-dioxo-hexahydro-1,3,5-triazin DADHT und Isatosäureanhydrid ISA.

Als Bleichaktivatoren können Verbindungen, die unter Perhydrolysebedingungen aliphatische Peroxycarbonsäuren mit vorzugsweise 1 bis 10 C-Atomen, insbesondere 2 bis 4 C-Atomen, und/oder gegebenenfalls substituierte Perbenzoesäure ergeben, eingesetzt werden. Geeignet sind Substanzen, die O- und/oder N-Acylgruppen der genannten C-Atomzahl und/oder gegebenenfalls substituierte Benzoylgruppen tragen. Bevorzugt sind mehrfach acylierte Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), acylierte Triazinderivate, insbesondere 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin (DADHT), acylierte Glykolorile, insbesondere Tetraacetyl-glykoloril (TAGU), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS),

Carbonsäureanhydride, insbesondere Phthalsäureanhydrid, acylierte mehrwertige Alkohole, insbesondere Triacetin, Ethylenglykoldiacetat, 2,5-Diacetoxy-2,5-dihydrofuran, n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), und die aus den deutschen Patentanmeldungen **DE 196 16 693** und **DE 196 16 767** bekannten Enolester sowie acetyliertes Sorbitol und Mannitol beziehungsweise deren Mischungen (SORMAN), acylierte Zuckerderivate, insbesondere Pentaacetylglukose (PAG), Pentaacetylfruktose, Tetraacetylxylose und Octaacetylactose sowie acetyliertes, gegebenenfalls N-alkyliertes Glucamin und Gluconolacton, und/oder N-acylierte Lactame, beispielsweise N-Benzoylcaprolactam. Hydrophil substituierte Acylacetale und Acyllactame werden ebenfalls bevorzugt eingesetzt. Auch Kombinationen konventioneller Bleichaktivatoren können eingesetzt werden. Die Bleichaktivatoren werden in maschinellen Geschirrspülmitteln üblicherweise in Mengen von 0,1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise von 0,25 bis 15 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 10 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Mittel, eingesetzt. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung beziehen sich die genannten Mengenteile auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Zusätzlich zu den konventionellen Bleichaktivatoren oder an deren Stelle können auch sogenannte Bleichkatalysatoren in die Aktivsubstanzpartikel eingearbeitet werden. Bei diesen Stoffen handelt es sich um bleichverstärkende Übergangsmetallsalze bzw. Übergangsmetallkomplexe wie beispielsweise Mn-, Fe-, Co-, Ru - oder Mo-Salenkomplexe oder -carbonylkomplexe. Auch Mn-, Fe-, Co-, Ru-, Mo-, Ti-, V- und Cu-Komplexe mit N-haltigen Tripod-Liganden sowie Co-, Fe-, Cu- und Ru-Amminkomplexe sind als Bleichkatalysatoren verwendbar.

Bevorzugt werden Bleichaktivatoren aus der Gruppe der mehrfach acylierte Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin (TAED), N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), acylierte Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), vorzugsweise in Mengen bis 10 Gew.-%, insbesondere 0,1 Gew.-% bis 8 Gew.-%, besonders 2 bis 8 Gew.-% und besonders bevorzugt 2 bis 6 Gew.-% bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt.

Bleichverstärkende Übergangsmetallkomplexe, insbesondere mit den Zentralatomen Mn, Fe, Co, Cu, Mo, V, Ti und/oder Ru, bevorzugt ausgewählt aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans, des Mangansulfats werden in üblichen Mengen, vorzugsweise in einer Menge bis zu 5 Gew.-%, insbesondere von 0,0025 Gew.-% bis 1 Gew.-% und besonders bevorzugt von 0,01 Gew.-% bis 0,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das gesamte Mittel, eingesetzt. Aber in spezielle Fällen kann auch mehr Bleichaktivator eingesetzt werden.

Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die dadurch gekennzeichnet sind, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers Masse, enthält, sind eine erfindungsgemäß bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

Es ist ebenfalls bevorzugt, daß der Basisformkörper und/oder die Aktivsubstanz(en) in der Kavität Bleichaktivatoren enthalten. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylen-diamine, insbesondere Tetraacetylenethyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Reinigungsmittelformkörper können insbesondere im Basisformkörper zum Schutze des Spülgutes oder der Maschine Korrosionsinhibitoren enthalten, wobei besonders Silberschutzmittel im Bereich des maschinellen Geschirrspülens eine besondere Bedeutung haben. Einsetzbar sind die bekannten Substanzen des Standes der Technik. Allgemein können vor allem Silberschutzmittel ausgewählt aus der Gruppe der

Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe eingesetzt werden. Besonders bevorzugt zu verwenden sind Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol. Man findet in Reinigerformulierungen darüber hinaus häufig aktivchlorhaltige Mittel, die das Korrodieren der Silberoberfläche deutlich vermindern können. In chlorfreien Reinigern werden besonders Sauerstoff- und stickstoffhaltige organische redoxaktive Verbindungen, wie zwei- und dreiwertige Phenole, z. B. Hydrochinon, Brenzkatechin, Hydroxyhydrochinon, Gallussäure, Phloroglucin, Pyrogallol bzw. Derivate dieser Verbindungsklassen. Auch salz- und komplexartige anorganische Verbindungen, wie Salze der Metalle Mn, Ti, Zr, Hf, V, Co und Ce finden häufig Verwendung. Bevorzugt sind hierbei die Übergangsmetallsalze, die ausgewählt sind aus der Gruppe der Mangan und/oder Cobaltsalze und/oder -komplexe, besonders bevorzugt der Cobalt(ammin)-Komplexe, der Cobalt(acetat)-Komplexe, der Cobalt-(Carbonyl)-Komplexe, der Chloride des Cobalts oder Mangans und des Mangansulfats. Ebenfalls können Zinkverbindungen zur Verhinderung der Korrosion am Spülgut eingesetzt werden.

In im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers.

Selbstverständlich kann aber auch die Muldenfüllung Silberschutzmittel enthalten, wobei der Basisformkörper entweder ebenfalls Silberschutzmittel enthält oder frei von solchen Verbindungen ist.

Neben den vorstehend genannten Inhaltsstoffen bieten sich weitere Substanzklassen zur Inkorporation in Wasch- und Reinigungsmittel an. So sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb-

und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

Neben den genannten Bestandteilen Builder, Tensid, Desintegrationshilfsmittel Bleichmittel und Bleichaktivator können die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel-formkörper weitere in Wasch- und Reinigungsmitteln übliche Inhaltsstoffe aus der Gruppe der Farbstoffe, Duftstoffe, optischen Aufheller, Enzyme, Schauminhibitoren, Silikonöle, Antiredepositionsmittel, Vergrauungsinhibitoren, Farbübertragungsinhibitoren und Korrosionsinhibitoren enthalten.

Als Enzyme kommen in den Basisformkörpern insbesondere solche aus der Klassen der Hydrolasen wie der Proteasen, Esterasen, Lipasen bzw. lipolytisch wirkende Enzyme, Amylasen, Glykosylhydrolasen und Gemische der genannten Enzyme in Frage. Alle diese Hydrolasen tragen zur Entfernung von Anschmutzungen wie protein-, fett- oder stärkehaltigen Verfleckungen bei. Zur Bleiche können auch Oxidoreduktasen eingesetzt werden. Besonders gut geeignet sind aus Bakterienstämmen oder Pilzen wie *Bacillus subtilis*, *Bacillus licheniformis*, *Streptomyces griseus*, *Coprinus Cinereus* und *Humicola insolens* sowie aus deren gentechnisch modifizierten Varianten gewonnene enzymatische Wirkstoffe. Vorzugsweise werden Proteasen vom Subtilisin-Typ und insbesondere Proteasen, die aus *Bacillus lentus* gewonnen werden, eingesetzt. Dabei sind Enzymmischungen, beispielsweise aus Protease und Amylase oder Protease und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder aus Protease, Amylase und Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen oder Protease, Lipase bzw. lipolytisch wirkenden Enzymen, insbesondere jedoch Protease und/oder Lipase-haltige Mischungen bzw. Mischungen mit lipolytisch wirkenden Enzymen von besonderem Interesse. Beispiele für derartige lipolytisch wirkende Enzyme sind die bekannten Cutinasen. Auch Peroxidasen oder Oxidasen haben sich in einigen Fällen als geeignet erwiesen. Zu den geeigneten Amylasen zählen insbesondere alpha-Amylasen, Iso-Amylasen, Pullulanasen und Pektinasen.

Die Enzyme können an Trägerstoffe adsorbiert oder in Hüllsubstanzen eingebettet sein, um sie gegen vorzeitige Zersetzung zu schützen. Der Anteil der Enzyme, Enzymmischungen oder Enzymgranulate kann beispielsweise etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis etwa 4,5 Gew.-% betragen. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Protease und/oder Amylase enthält.

Dadurch, daß die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper das bzw. die Enzym(e) in zwei prinzipiell unterschiedlichen Bereichen (im Basisformkörper und/oder als Aktivsubstanz oder Aktivsubstanzgemisch in der Kavität) enthalten können, lassen sich Formkörper mit sehr genau definierter Enzymfreisetzung und -wirkung bereitstellen. Die nachstehende Tabelle gibt eine Übersicht über mögliche Enzymverteilungen in erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern:

Basisformkörper	Kavität
Amylase	-
Protease	-
Lipase	-
Amylase + Protease	-
Amylase + Lipase	-
Protease + Lipase	-
Amylase + Protease + Lipase	-
-	Amylase
-	Protease
-	Lipase
-	Amylase + Protease
-	Amylase + Lipase
-	Protease + Lipase
-	Amylase + Protease + Lipase
Amylase	Amylase
Protease	Amylase
Amylase + Protease	Amylase
Amylase	Protease
Protease	Protease
Amylase + Protease	Protease
Amylase	Amylase + Protease
Protease	Amylase + Protease
Amylase + Protease	Amylase + Protease
Lipase	Amylase
Amylase + Lipase	Amylase
Protease + Lipase	Amylase
Amylase + Protease + Lipase	Amylase

Lipase	Protease
Amylase + Lipase	Protease
Protease + Lipase	Protease
Amylase + Protease + Lipase	Protease
Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Lipase	Amylase + Protease
Protease + Lipase	Amylase + Protease
Amylase + Protease + Lipase	Amylase + Protease

Farb- und Duftstoffe können den erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern sowohl im Basisformkörper als auch in den in der Kavität enthaltenen Zubereitungen zugesetzt werden, um den ästhetischen Eindruck der entstehenden Produkte zu verbessern und dem Verbraucher neben der Leistung ein visuell und sensorisch "typisches und unverwechselbares" Produkt zur Verfügung zu stellen. Als Parfümöle bzw. Duftstoffe können einzelne Riechstoffverbindungen, z.B. die synthetischen Produkte vom Typ der Ester, Ether, Aldehyde, Ketone, Alkohole und Kohlenwasserstoffe verwendet werden. Riechstoffverbindungen vom Typ der Ester sind z.B. Benzylacetat, Phenoxyethylisobutyrate, p-tert.-Butylcyclohexylacetat, Linalylacetat, Dimethylbenzylcarbinylacetat, Phenylethylacetat, Linalylbenzoat, Benzylformiat, Ethylmethylphenylglycinat, Allylcyclohexylpropionat, Styrallylpropionat und Benzylsalicylat. Zu den Ethern zählen beispielsweise Benzylethylether, zu den Aldehyden z.B. die linearen Alkanale mit 8-18 C-Atomen, Citral, Citronellal, Citronellyloxyacetaldehyd, Cyclamenaldehyd, Hydroxycitronellal, Lilial und Bourgeonal, zu den Ketonen z.B. die Jonone, α -Isomethylionon und Methylcedrylketon, zu den Alkoholen Anethol, Citronellol, Eugenol, Geraniol, Linalool, Phenylethylalkohol und Terpeneol, zu den Kohlenwasserstoffen gehören hauptsächlich die Terpene wie Limonen und Pinen. Bevorzugt werden jedoch Mischungen verschiedener Riechstoffe verwendet, die gemeinsam eine ansprechende Duftnote erzeugen. Solche Parfümöle können auch natürliche Riechstoffgemische enthalten, wie sie aus pflanzlichen Quellen zugänglich sind, z.B. Pine-, Citrus-, Jasmin-, Patchouly-, Rosen- oder Ylang-Ylang-Öl. Ebenfalls geeignet sind Muskateller, Salbeiöl, Kamillenöl, Nelkenöl, Melissenöl, Minzöl, Zimtblätteröl, Lindenblütenöl, Wacholderbeeröl, Vetiveröl, Olibanumöl, Galbanumöl und Labdanumöl sowie Orangenblütenöl, Neroliöl, Orangenschalenöl und Sandelholzöl.

Die Duftstoffe können direkt in die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittel eingearbeitet werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, die Duftstoffe auf Träger aufzubringen, die die Haftung des Parfüms auf der Wäsche verstärken und durch eine langsamere Duftfreisetzung für langanhaltenden Duft der Textilien sorgen. Als solche Trägermaterialien haben sich beispielsweise Cyclodextrine bewährt, wobei die Cyclodextrin-Parfüm-Komplexe zusätzlich noch mit weiteren Hilfsstoffen beschichtet werden können.

Um den ästhetischen Eindruck der erfindungsgemäßen Mittel zu verbessern, kann es (oder Teile davon) mit geeigneten Farbstoffen eingefärbt werden. Bevorzugte Farbstoffe, deren Auswahl dem Fachmann keinerlei Schwierigkeit bereitet, besitzen eine hohe Lagerstabilität und Unempfindlichkeit gegenüber den übrigen Inhaltsstoffen der Mittel und gegen Licht sowie keine ausgeprägte Substantivität gegenüber den mit den Mitteln zu behandelnden Substraten wie Textilien, Glas, Keramik oder Kunststoffgeschirr, um diese nicht anzufärben.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können einen oder mehrere optische(n) Aufheller enthalten. Diese Stoffe, die auch "Weißtöner" genannt werden, werden in modernen Waschmittel eingesetzt, da sogar frisch gewaschene und gebleichte weiße Wäsche einen leichten Gelbstich aufweist. Optische Aufheller sind organische Farbstoffe, die einen Teil der unsichtbaren UV-Strahlung des Sonnenlichts in längerwelliges blaues Licht umwandeln. Die Emission dieses blauen Lichts ergänzt die "Lücke" im vom Textil reflektierten Licht, so daß ein mit optischem Aufheller behandeltes Textil dem Auge weißer und heller erscheint. Da der Wirkungsmechanismus von Aufhellern deren Aufziehen auf die Fasern voraussetzt, unterscheidet man je nach "anzufärbenden" Fasern beispielsweise Aufheller für Baumwolle, Polyamid- oder Polyesterfasern. Die handelsüblichen für die Inkorporation in Waschmittel geeigneten Aufheller gehören dabei im wesentlichen fünf Strukturgruppen an: Der Stilben-, der Diphenylstilben-, der Cumarin-Chinolin-, der Diphenylpyrazolingruppe und der Gruppe der Kombination von Benzoxazol oder Benzimidazol mit konjugierten Systemen. Ein Überblick über gängige Aufheller ist beispielsweise in *G. Jakobi, A.Löhr "Detergents and Textile Washing", VCH-Verlag, Weinheim, 1987, Seiten 94 bis 100*, zu finden. Geeignet sind z.B. Salze der 4,4'-Bis[(4-anilino-6-

morpholino-s-triazin-2-yl)amino]-stilben-2,2'-disulfonsäure oder gleichartig aufgebaute Verbindungen, die anstelle der Morpholino-Gruppe eine Diethanolaminogruppe, eine Methylaminogruppe, eine Anilinogruppe oder eine 2-Methoxyethylaminogruppe tragen. Weiterhin können Aufheller vom Typ der substituierten Diphenylstyryle anwesend sein, z.B. die Alkalisalze des 4,4'-Bis(2-sulfostryl)-diphenyls, 4,4'-Bis(4-chlor-3-sulfostryl)-diphenyls, oder 4-(4-Chlorstryl)-4'-(2-sulfostryl)-diphenyls. Auch Gemische der vorgenannten Aufheller können verwendet werden.

Zusätzlich können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper auch Komponenten enthalten, welche die Öl- und Fettauswaschbarkeit aus Textilien positiv beeinflussen (sogenannte soil repellents). Dieser Effekt wird besonders deutlich, wenn ein Textil verschmutzt wird, das bereits vorher mehrfach mit einem erfindungsgemäßen Waschmittel, das diese öl- und fettlösende Komponente enthält, gewaschen wurde. Zu den bevorzugten öl- und fettlösenden Komponenten zählen beispielsweise nichtionische Celluloseether wie Methylcellulose und Methylhydroxypropylcellulose mit einem Anteil an Methoxyl-Gruppen von 15 bis 30 Gew.-% und an Hydroxypropoxyl-Gruppen von 1 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf den nichtionischen Celluloseether, sowie die aus dem Stand der Technik bekannten Polymere der Phthalsäure und/oder der Terephthalsäure bzw. von deren Derivaten, insbesondere Polymere aus Ethylenterephthalaten und/oder Polyethylenglykolterephthalaten oder anionisch und/oder nichtionisch modifizierten Derivaten von diesen. Besonders bevorzugt von diesen sind die sulfonierten Derivate der Phthalsäure- und der Terephthalsäure-Polymere.

Als Schauminhibitoren, die in den erfindungsgemäßen Mitteln eingesetzt werden können, kommen beispielsweise Seifen, Paraffine oder Silikonöle in Betracht, die gegebenenfalls auf Trägermaterialien aufgebracht sein können.

Vergrauungsinhibitoren haben die Aufgabe, den von der Faser abgelösten Schmutz in der Flotte suspendiert zu halten und so das Wiederaufziehen des Schmutzes zu verhindern. Hierzu sind wasserlösliche Kolloide meist organischer Natur geeignet, beispielsweise die wasserlöslichen Salze polymerer Carbonsäuren, Leim, Gelatine, Salze von Ethersulfonsäuren der Stärke oder der Cellulose oder Salze von sauren Schwefelsäureestern der Cellulose

oder der Stärke. Auch wasserlösliche, saure Gruppen enthaltende Polyamide sind für diesen Zweck geeignet. Weiterhin lassen sich lösliche Stärkepräparate und andere als die obengenannten Stärkeprodukte verwenden, z.B. abgebaute Stärke, Aldehydstärken usw. Auch Polyvinylpyrrolidon ist brauchbar. Bevorzugt werden jedoch Celluloseether wie Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Methylcellulose, Hydroxyalkylcellulose und Mischether wie Methylhydroxyethylcellulose, Methylhydroxypropylcellulose, Methylcarboxymethylcellulose und deren Gemische in Mengen von 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Mittel, eingesetzt

Da textile Flächengebilde, insbesondere aus Reyon, Zellwolle, Baumwolle und deren Mischungen, zum Knittern eigen können, weil die Einzelfasern gegen Durchbiegen, Knicken, Pressen und Quetschen quer zur Faserrichtung empfindlich sind, können die erfindungsgemäßen Mittel synthetische Knitterschutzmittel enthalten. Hierzu zählen beispielsweise synthetische Produkte auf der Basis von Fettsäuren, Fettsäureestern, Fettsäureamiden, -alkylolesteren, -alkylolamiden oder Fettalkoholen, die meist mit Ethylenoxid umgesetzt sind, oder Produkte auf der Basis von Lecithin oder modifizierter Phosphorsäureester.

Zur Bekämpfung von Mikroorganismen können die erfindungsgemäßen Mittel antimikrobielle Wirkstoffe enthalten. Hierbei unterscheidet man je nach antimikrobiellem Spektrum und Wirkungsmechanismus zwischen Bakteriostatika und Bakteriziden, Fungistatika und Fungiziden usw. Wichtige Stoffe aus diesen Gruppen sind beispielsweise Benzalkoniumchloride, Alkylarylsulfonate, Halogenphenole und Phenolmercuriacetat, wobei auch gänzlich auf diese Verbindungen verzichtet werden kann.

Um unerwünschte, durch Sauerstoffeinwirkung und andere oxidative Prozesse verursachte Veränderungen an den Mitteln und/oder den behandelten Textilien zu verhindern, können die Mittel Antioxidantien enthalten. Zu dieser Verbindungsklasse gehören beispielsweise substituierte Phenole, Hydrochinone, Brenzcatechine und aromatische Amine sowie organische Sulfide, Polysulfide, Dithiocarbamate, Phosphite und Phosphonate.

Ein erhöhter Tragekomfort kann aus der zusätzlichen Verwendung von Antistatika resultieren, die den erfindungsgemäßen Mitteln zusätzlich beigelegt werden. Antistatika vergrößern

ßern die Oberflächenleitfähigkeit und ermöglichen damit ein verbessertes Abfließen gebildeter Ladungen. Äußere Antistatika sind in der Regel Substanzen mit wenigstens einem hydrophilen Molekülliganden und geben auf den Oberflächen einen mehr oder minder hygroskopischen Film. Diese zumeist grenzflächenaktiven Antistatika lassen sich in stickstoffhaltige (Amine, Amide, quartäre Ammoniumverbindungen), phosphorhaltige (Phosphorsäureester) und schwefelhaltige (Alkylsulfonate, Alkylsulfate) Antistatika unterteilen. Externe Antistatika sind beispielsweise in den Patentanmeldungen **FR 1,156,513**, **GB 873 214** und **GB 839 407** beschrieben. Die hier offenbarten Lauryl- (bzw. Stearyl-) dimethylbenzylammoniumchloride eignen sich als Antistatika für Textilien bzw. als Zusatz zu Waschmitteln, wobei zusätzlich ein Avivageeffekt erzielt wird.

Zur Verbesserung des Wasserabsorptionsvermögens, der Wiederbenetzbarkeit der behandelten Textilien und zur Erleichterung des Bügelns der behandelten Textilien können in den erfindungsgemäßen Mitteln beispielsweise Silikonderivate eingesetzt werden. Diese verbessern zusätzlich das Ausspülverhalten der Mittel durch ihre schaumhemmenden Eigenschaften. Bevorzugte Silikonderivate sind beispielsweise Polydialkyl- oder Alkylarylsiloxane, bei denen die Alkylgruppen ein bis fünf C-Atome aufweisen und ganz oder teilweise fluoriert sind. Bevorzugte Silikone sind Polydimethylsiloxane, die gegebenenfalls derivatisiert sein können und dann aminofunktionell oder quaterniert sind bzw. Si-OH-, Si-H- und/oder Si-Cl-Bindungen aufweisen. Die Viskositäten der bevorzugten Silikone liegen bei 25°C im Bereich zwischen 100 und 100.000 Centistokes, wobei die Silikone in Mengen zwischen 0,2 und 5 Gew.-%, bezogen auf das gesamte Mittel eingesetzt werden können.

Schließlich können die erfindungsgemäßen Mittel auch UV-Absorber enthalten, die auf die behandelten Textilien aufziehen und die Lichtbeständigkeit der Fasern verbessern. Verbindungen, die diese gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind beispielsweise die durch strahlungslose Desaktivierung wirksamen Verbindungen und Derivate des Benzophenons mit Substituenten in 2- und/oder 4-Stellung. Weiterhin sind auch substituierte Benzotriazole, in 3-Stellung Phenylsubstituierte Acrylate (Zimtsäurederivate), gegebenenfalls mit Cyanogruppen in 2-Stellung, Salicylate, organische Ni-Komplexe sowie Naturstoffe wie Umbelliferon und die körpereigene Urocansäure geeignet.

Die vorstehend beschriebenen Inhaltsstoffe können selbstverständlich auch in die Muldenfüllung eingearbeitet werden. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, umfaßt.

Durch die Aufteilung der erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in Basisformkörper und in der Kavität enthaltene Aktivsubstanz(en) bzw. Aktivsubstanzgemische oder – zubereitung(en) können Inhaltsstoffe voneinander getrennt werden, was entweder zu einer lagerstabilitätsverbessernden Trennung inkompatibler Inhaltsstoffe oder zu einer kontrollierten Freisetzung bestimmter Wirksubstanzen genutzt werden kann. In bevorzugten Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern enthält der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel, während der andere Bereich des Formkörpers Bleichaktivatoren enthält.

Weiter bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Enzyme enthält.

Auch eine Trennung von Bleichmittel und Korrosionsinhibitoren bzw. Silberschutzmitteln läßt sich erreichen. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, in denen der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält, sind ebenfalls bevorzugt.

Nicht zuletzt sind auch Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des

Formkörpers Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

Bei allen vorstehend genannten Inhaltsstoffen können vorteilhafte Eigenschaften daraus resultieren, sie von anderen Inhaltsstoffen zu trennen bzw. sie mit bestimmten anderen Inhaltsstoffen gemeinsam zu konfektionieren. Bei den erfindungsgemäßen Formkörpern können die einzelnen Bereiche auch einen unterschiedlichen Gehalt an demselben Inhaltsstoff aufweisen, wodurch Vorteile erzielt werden können. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen der Basisformkörper und die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten, sind dabei bevorzugt. Der Begriff „unterschiedliche Menge“ bezieht sich dabei, nicht auf die absolute Menge des Inhaltsstoffs in dem betreffenden Teil des Formkörpers, sondern auf die Relativmenge, bezogen auf das Phasengewicht, stellt also eine Gew.-%-Angabe, bezogen auf den einzelnen Bereich, also den Basisformkörper oder die Kavitätsfüllung, dar.

Die optional in die Kavität zu inkorporierende Aktivsubstanz ist vorzugsweise partikelförmig. Dabei ist der Begriff „Aktivsubstanz“ im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht auf Reinsubstanzen beschränkt. Er kennzeichnet vielmehr reine Aktivsubstanzen, Aktivsubstanzgemische und -zubereitungsformen, so daß der Formulierungsfreiheit keine Grenzen gesetzt sind. Werden partikelförmige Stoffe in die Kavität(en) eingeschlossen, ist es bevorzugt, wenn diese bestimmten Partikelgrößenkriterien genügen, so daß bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper dadurch gekennzeichnet sind, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikelgrößen zwischen 100 und 5000 μm , vorzugsweise zwischen 150 und 2500 μm , besonders bevorzugt zwischen 200 und 2000 μm und insbesondere zwischen 400 und 1600 μm , aufweist.

Besonders bevorzugt in die Kavität(en) der erfindungsgemäßen Formkörper einzubringende teilchenförmige Zusammensetzungen sind solche, die Tenside enthalten, wobei es bevorzugt ist, diese Tenside für maschinelle Geschirrspülmittel in löseverzögerter Form be-

reitzustellen, um eine Freisetzung der Tenside aus der Kavitätsfüllung erst im Klarspülgang zu erreichen. Hierzu haben sich insbesondere Klarspülerpartikel bewährt, wie sie in der älteren deutschen Patentanmeldung DE 199 14.364.1 (Henkel KGaA) beschrieben werden. Solche besonders bevorzugt in die Kavität einbringenden Partikel bestehen aus 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien, 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C, 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen, so daß Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt sind, bei denen die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikel umfaßt, die aus

- a) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
- b) 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
- c) 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie
- d) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen

bestehen.

Auf die Offenbarung dieser Schrift wird ausdrücklich Bezug genommen. Dennoch werden die wichtigsten Inhaltsstoffe dieser bevorzugt in die Kavität einbringbaren „Klarspülerpartikel“ nachfolgend beschrieben. Als Trägerstoffe a) kommen sämtliche bei Raumtemperatur festen Substanzen in Frage. Üblicherweise wird man dabei Stoffe auswählen, die im Reinigungsgang eine zusätzliche Wirkung entfalten, wobei sich Gerüststoffe besonders anbieten. In bevorzugten teilchenförmigen Klarspülern für die Füllung der Kavität sind als Trägermaterialien Stoffe aus der Gruppe der wasserlöslichen Wasch- und Reinigungsmittel-Inhaltsstoffe, vorzugsweise der Carbonate, Hydrogencarbonate, Sulfate, Phosphate und der bei Raumtemperatur festen organischen Oligocarbonsäuren in Mengen von 55 bis 85 Gew.-%, vorzugsweise von 60 bis 80 Gew.-% und insbesondere von 65 bis 75 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten.

Die genannten bevorzugten Trägerstoffe wurden weiter oben bereits ausführlich beschrieben.

An die Hüllsubstanzen, die in den erfindungsgemäß bevorzugt als Füllung der Kavität eingesetzten Aktivsubstanzpartikeln eingesetzt werden, werden verschiedene Anforderungen gestellt, die zum einen das Schmelz- beziehungsweise Erstarrungsverhalten, zum anderen jedoch auch die Materialeigenschaften der Umhüllung im erstarrten Zustand, d.h. im Aktivsubstanzpartikel betreffen. Da die Aktivsubstanzpartikel bei Transport oder Lagerung dauerhaft gegen Umgebungseinflüsse geschützt sein sollen, muß die Hüllsubstanz eine hohe Stabilität gegenüber beispielsweise bei Verpackung oder Transport auftretenden Stoßbelastungen aufweisen. Die Hüllsubstanz sollte also entweder zumindest teilweise elastische oder zumindest plastische Eigenschaften aufweisen, um auf eine auftretende Stoßbelastung durch elastische oder plastische Verformung zu reagieren und nicht zu zerbrechen. Die Hüllsubstanz sollte einen Schmelzbereich (Erstarrungsbereich) in einem solchen Temperaturbereich aufweisen, bei dem die zu umhüllenden Aktivstoffe keiner zu hohen thermischen Belastung ausgesetzt werden. Andererseits muß der Schmelzbereich jedoch ausreichend hoch sein, um bei zumindest leicht erhöhter Temperatur noch einen wirksamen Schutz für die eingeschlossenen Aktivstoffe zu bieten. Erfindungsgemäß weisen die Hüllsubstanzen einen Schmelzpunkt über 30°C auf.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Hüllsubstanz keinen scharf definierten Schmelzpunkt zeigt, wie er üblicherweise bei reinen, kristallinen Substanzen auftritt, sondern einen unter Umständen mehrere Grad Celsius umfassenden Schmelzbereich aufweist.

Die Hüllsubstanz weist vorzugsweise einen Schmelzbereich auf, der zwischen etwa 45°C und etwa 75°C liegt. Das heißt im vorliegenden Fall, daß der Schmelzbereich innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls auftritt und bezeichnet nicht die Breite des Schmelzbereichs. Vorzugsweise beträgt die Breite des Schmelzbereichs wenigstens 1°C, vorzugsweise etwa 2 bis etwa 3°C.

Die oben genannten Eigenschaften werden in der Regel von sogenannten Wachsen erfüllt. Unter "Wachsen" wird eine Reihe natürlicher oder künstlich gewonnener Stoffe verstanden, die in der Regel über 40°C ohne Zersetzung schmelzen und schon wenig oberhalb des Schmelzpunktes verhältnismäßig niedrigviskos und nicht fadenziehend sind. Sie weisen eine stark temperaturabhängige Konsistenz und Löslichkeit auf.

Nach ihrer Herkunft teilt man die Wachse in drei Gruppen ein, die natürlichen Wachse, chemisch modifizierte Wachse und die synthetischen Wachse.

Zu den natürlichen Wachsen zählen beispielsweise pflanzliche Wachse wie Candelillawachs, Carnaubawachs, Japanwachs, Espartograswachs, Korkwachs, Guarumawachs, Reiskeimölfwachs, Zuckerrohrwachs, Ouricurywachs, oder Montanwachs, tierische Wachse wie Bienenwachs, Schellackwachs, Walrat, Lanolin (Wollwachs), oder Bürzelfett, Mineralwachse wie Ceresin oder Ozokerit (Erdwachs), oder petrochemische Wachse wie Petrolatum, Paraffinwachse oder Mikrowachse.

Zu den chemisch modifizierten Wachsen zählen beispielsweise Hartwachse wie Montanesterwachse, Sassolwachse oder hydrierte Jojobawachse.

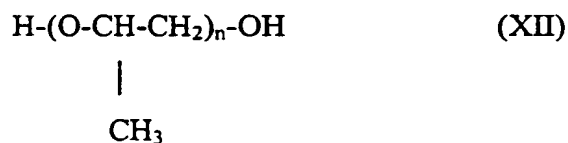
Unter synthetischen Wachsen werden in der Regel Polyalkylenwachse oder Polyalkylenglycolwachse verstanden. Als Hüllmaterialien einsetzbar sind auch Verbindungen aus anderen Stoffklassen, die die genannten Erfordernisse hinsichtlich des Erweichungspunkts erfüllen. Als geeignete synthetische Verbindungen haben sich beispielsweise höhere Ester der Phthalsäure, insbesondere Dicyclohexylphthalat, das kommerziell unter dem Namen Unimoll® 66 (Bayer AG) erhältlich ist, erwiesen. Geeignet sind auch synthetisch hergestellte Wachse aus niederen Carbonsäuren und Fettalkoholen, beispielsweise Dimyristyl Tartrat, das unter dem Namen Cosmacol® ETL (Condea) erhältlich ist. Umgekehrt sind auch synthetische oder teilsynthetische Ester aus niederen Alkoholen mit Fettsäuren aus nativen Quellen einsetzbar. In diese Stoffklasse fällt beispielsweise das Tegin® 90 (Goldschmidt), ein Glycerinmonostearat-palmitat. Auch Schellack, beispielsweise Schellack-KPS-Dreiring-SP (Kalkhoff GmbH) ist erfindungsgemäß als Hüllmaterial einsetzbar.

Ebenfalls zu den Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise die sogenannten Wachsalkohole gerechnet. Wachsalkohole sind höhermolekulare, wasserunlösliche Fettalkohole mit in der Regel etwa 22 bis 40 Kohlenstoffatomen. Die Wachsalkohole kommen beispielsweise in Form von Wachsestern höhermolekularer Fettsäuren (Wachssäuren) als Hauptbestandteil vieler natürlicher Wachse vor. Beispiele für

Wachsalkohole sind Lignocerylalkohol (1-Tetracosanol), Cetylalkohol, Myristylalkohol oder Melissylalkohol. Die Umhüllung der erfindungsgemäß umhüllten Feststoffpartikel kann gegebenenfalls auch Wollwachsalkohole enthalten, worunter man Triterpenoid- und Steroidalkohole, beispielsweise Lanolin, versteht, das beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Argowax[®] (Pamentier & Co) erhältlich ist. Ebenfalls zumindest anteilig als Bestandteil der Umhüllung einsetzbar sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fettsäureglycerinester oder Fettsäurealkanolamide aber gegebenenfalls auch wasserunlösliche oder nur wenig wasserlösliche Polyalkylenglycolverbindungen.

Besonders bevorzugte Hüllsubstanzen in den in die Mulde einzupressenden Aktivsubstanzpartikeln sind solche aus der Gruppe der Polyethylenglycole (PEG) und/oder Polypropylenglycole (PPG) enthält, wobei Polyethylenglycole mit Molmassen zwischen 1500 und 36.000 bevorzugt, solche mit Molmassen von 2000 bis 6000 besonders bevorzugt und solche mit Molmassen von 3000 bis 5000 insbesondere bevorzugt sind.

Hierbei sind Aktivsubstanzpartikel besonders bevorzugt, die als einzige Hüllsubstanz Propylenglycole (PPG) und/oder Polyethylenglycole (PEG) enthalten. Erfindungsgemäß einsetzbare Polypropylenglycole (Kurzzeichen PPG) sind Polymere des Propylenglycols, die der allgemeinen Formel XII



genügen, wobei n Werte zwischen 10 und 2000 annehmen kann. Bevorzugte PPG weisen Molmassen zwischen 1000 und 10.000, entsprechend Werten von n zwischen 17 und ca. 170, auf.

Erfindungsgemäß bevorzugt einsetzbare Polyethylenglycole (Kurzzeichen PEG) sind dabei Polymere des Ethylenglycols, die der allgemeinen Formel XIII



genügen, wobei n Werte zwischen 20 und ca. 1000 annehmen kann. Die vorstehend genannten bevorzugten Molekulargewichtsbereiche entsprechen dabei bevorzugten Bereichen des Wertes n in Formel IV von ca. 30 bis ca. 820 (genau: von 34 bis 818), besonders bevorzugt von ca. 40 bis ca. 150 (genau: von 45 bis 136) und insbesondere von ca. 70 bis ca. 120 (genau: von 68 bis 113).

Bevorzugt enthält die in den erfindungsgemäßen Aktivsubstanzpartikeln enthaltene Hüllsubstanz im überwiegenden Anteil Paraffinwachs. Das heißt, daß wenigstens 50 Gew.-% der insgesamt enthaltenen Hüllsubstanzen, vorzugsweise mehr, aus Paraffinwachs bestehen. Besonders geeignet sind Paraffinwachsgehalte (bezogen auf Gesamt-Hüllsubstanz) von etwa 60 Gew.-%, etwa 70 Gew.-% oder etwa 80 Gew.-%, wobei noch höhere Anteile von beispielsweise mehr als 90 Gew.-% besonders bevorzugt sind. In einer besonderen Ausführungsform der Erfindung besteht die Gesamtmenge der eingesetzten Hüllsubstanz ausschließlich aus Paraffinwachs.

Paraffinwachse weisen gegenüber den anderen genannten, natürlichen Wachsen im Rahmen der vorliegenden Erfindung den Vorteil auf, daß in einer alkalischen Reinigungsumgebung keine Hydrolyse der Wachse stattfindet (wie sie beispielsweise bei den Wachsestern zu erwarten ist), da Paraffinwachs keine hydrolysierbaren Gruppen enthält.

Paraffinwachse bestehen hauptsächlich aus Alkanen, sowie niedrigen Anteilen an Iso- und Cycloalkanen. Das erfindungsgemäß einzusetzende Paraffin weist bevorzugt im wesentlichen keine Bestandteile mit einem Schmelzpunkt von mehr als 70°C, besonders bevorzugt von mehr als 60°C auf. Anteile hochschmelzender Alkane im Paraffin können bei Unterschreitung dieser Schmelztemperatur in der Reinigungsmittelflotte nicht erwünschte Wachsrückstände auf den zu reinigenden Oberflächen oder dem zu reinigenden Gut hinterlassen. Solche Wachsrückstände führen in der Regel zu einem unschönen Aussehen der gereinigten Oberfläche und sollten daher vermieden werden.

Bevorzugt in die Kavität einbringbare teilchenförmige Klarspüler enthalten als Hüllsubstanz mindestens ein Paraffinwachs mit einem Schmelzbereich von 50°C bis 60°C.

Vorzugsweise ist der Gehalt des eingesetzten Paraffinwachses an bei Umgebungstemperatur (in der Regel etwa 10 bis etwa 30°C) festen Alkanen, Isoalkanen und Cycloalkanen möglichst hoch. Je mehr feste Wachsbestandteile in einem Wachs bei Raumtemperatur vorhanden sind, desto brauchbarer ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung. Mit zunehmenden Anteil an festen Wachsbestandteilen steigt die Belastbarkeit der Aktivsubstanzpartikel gegenüber Stößen oder Reibung an anderen Oberflächen an, was zu einem länger anhaltenden Schutz der Partikel Aktivstoffe führt. Hohe Anteile an Ölen oder flüssigen Wachsbestandteilen können zu einer Schwächung der Partikel führen, wodurch Poren geöffnet werden und die Aktivstoffe den Eingangs genannten Umgebungseinflüssen ausgesetzt werden.

Die Hüllsubstanz kann neben Paraffin als Hauptbestandteil noch eine oder mehrere der oben genannten Wachse oder wachsartigen Substanzen enthalten. Grundsätzlich sollte das die Hüllsubstanz bildende Gemisch so beschaffen sein, daß die Aktivsubstanzpartikel wenigstens weitgehend wasserunlöslich sind. Die Löslichkeit in Wasser sollte bei einer Temperatur von etwa 30°C etwa 10 mg/l nicht übersteigen und vorzugsweise unterhalb 5 mg/l liegen.

In jedem Fall sollte die Umhüllung jedoch eine möglichst geringe Wasserlöslichkeit, auch in Wasser mit erhöhter Temperatur, aufweisen, um eine temperaturunabhängige Freisetzung der Aktivsubstanzen möglichst weitgehend zu vermeiden.

Das vorstehend beschriebene Prinzip dient der verzögerten Freisetzung von Inhaltsstoffen zu einem bestimmten Zeitpunkt im Reinigungsgang und läßt sich besonders vorteilhaft anwenden, wenn im Hauptspülgang mit niedrigerer Temperatur (beispielsweise 55 °C) gespült wird, so daß die Aktivsubstanz aus den Aktivsubstanzpartikeln erst im Klarspülgang bei höheren Temperaturen (ca. 70 °C) freigesetzt wird.

Bevorzugte erfindungsgemäß in die Kavität einbringbare teilchenförmige Klarspüler sind dadurch gekennzeichnet, daß sie als Hüllsubstanz ein oder mehrere Stoffe mit einem Schmelzbereich von 40°C bis 75 °C in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von

7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten. Besonders bevorzugt sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die in der Kavität enthaltenen Teilchen als Hüllsubstanz Paraffin(e) oder Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole enthalten.

Die in die erfindungsgemäß in die Kavität einzubringenden Aktivsubstanzpartikeln enthaltenen Aktivstoffe können bei der Verarbeitungstemperatur (d.h. bei der Temperatur, bei der die Partikel hergestellt werden) sowohl in fester als auch in flüssiger Form vorliegen.

Die in den Aktivsubstanzpartikeln enthaltenen Aktivstoffe erfüllen bestimmte Aufgaben. Durch die Trennung bestimmter Substanzen oder durch die zeitlich beschleunigte oder verzögerte Freisetzung zusätzlicher Substanzen kann dadurch die Reinigungsleistung verbessert werden. Aktivstoffe, die bevorzugt in die Aktivsubstanzpartikel eingearbeitet werden, sind daher solche Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln, die entscheidend am Wasch- bzw. Reinigungsprozeß beteiligt sind.

In bevorzugt in die Kavität(en) einzuarbeitenden Aktivsubstanzpartikeln sind daher als Aktivstoff ein oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Tenside, Enzyme, Bleichmittel, Bleichaktivator, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder und/oder Duftstoffe in Mengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht, enthalten. Besonders bevorzugt sind dabei Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, bei denen die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanzpartikel als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe enthalten.

Durch das Einarbeiten von Tensiden in aufgeschmolzenes Hüllmaterial läßt sich eine Schmelzsuspension bzw. -emulsion herstellen, welche im fertigen Aktivsubstanzpartikel bzw. im fertig konfektionierten erfindungsgemäßen Formkörper, zu einem vorherbestimmbaren Zeitpunkt zusätzliche waschaktive Substanz bereitstellt. Beispielsweise lassen sich auf diese Weise in die Kavität(en) einarbeitbare Aktivsubstanzpartikel für das maschinelle Geschirrspülen herstellen, die das zusätzliche Tensid aus dem erfindungsgemäßen Form-

körper erst bei Temperaturen freisetzen, welche haushaltsübliche Geschirrspülmaschinen erst im Klarspülgang erreichen. Auf diese Weise steht im Klarspülgang zusätzlich Tensid zur Verfügung, welches das Abfließen des Wassers beschleunigt und so Flecken am Spülgut wirkungsvoll verhindert. Bei geeigneter Menge an erstarrter Schmelzsuspension bzw. -emulsion in den Aktivsubstanzpartikeln kann so auf die Verwendung heute üblicher zusätzlicher Klarspülmittel verzichtet werden.

In bevorzugt in die Kavität einbringbaren Aktivsubstanzpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der nichtionischen Tenside, insbesondere der alkoxylierten Alkohole. Diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Aktivsubstanzen, die sich mit besonderem Vorteil in die erfindungsgemäß einarbeitbaren Aktivsubstanzpartikel einarbeiten lassen, sind Bleichmittel. Hierbei können Partikel hergestellt und in die Kavität(en) eingebracht werden, die das Bleichmittel erst beim Erreichen bestimmter Temperaturen freisetzen, beispielsweise fertig konfektionierte Reinigungsmittel, die im Vorspülgang enzymatisch reinigen und erst im Hauptspülgang das Bleichmittel freisetzen. Auch sind Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen so herstellbar, daß im Klarspülgang zusätzliches Bleichmittel freigesetzt werden und so schwierige Flecken, beispielsweise Teeflecken, wirkungsvoller entfernen.

In bevorzugt in die Kavität einarbeitbaren teilchenförmigen Aktivsubstanzpartikeln ist/sind daher der bzw. die Aktivstoff(e) ausgewählt aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel. Auch diese Substanzen wurden bereits ausführlich beschrieben.

Eine weitere Klasse von Verbindungen, die bevorzugt als Aktivsubstanzen in den erfindungsgemäß einbringbaren Aktivsubstanzpartikeln eingesetzt werden können, sind die Bleichaktivatoren. Auch die wichtigen Vertreter aus dieser Stoffgruppe wurden bereits beschrieben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Mulde eingepreßte Aktivsubstanzpartikel enthalten als Aktivsubstanz Bleichaktivatoren, insbesondere aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetylethylendiamin

(TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS), n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA).

Eine weitere wichtige Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sieht das Einbringen enzymhaltiger Partikel in die Kavität(en) vor. Solche Aktivsubstanzpartikel enthalten als Aktivstoff(e) Enzyme, welche weiter oben ausführlich beschrieben wurden. Besonders bevorzugt sind hierbei als teilchenförmige, in die Kavität(en) einzubringende Partikel solche, die 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen, 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% sowie optional weitere Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe enthalten. Bevorzugte Wasch- und Reinigungsmittelformkörper sind dementsprechend dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikel umfaßt, die aus

- a) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen,
- b) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie
- c) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe

bestehen.

Die Hüllsubstanzen sind hierbei bevorzugt Polyethylenglycole und/oder Polypropylenglycole, als Aktivsubstanzen haben sich flüssige Enzymzubereitungen bewährt. Solche Flüss-

sigenzymkonzentrate beruhen entweder homogen auf einer Basis Propylenglykol/Wasser oder heterogen als Slurry, oder sie liegen in mikroverkapselter Struktur vor. Bevorzugte Flüssigproteasen sind z.B. Savinase® L, Durazym® L, Esperase® L, und Everlase® der Fa. Novo Nordisk, Optimase® L, Purafect® L, Purafect® OX L, Properase® L der Fa. Genencor International, und BLAP® L der Fa. Biozym Ges.m.b.H.. Bevorzugte Amylasen sind Termamyl® L, Duramyl® L, und BAN® der Fa. Novo Nordisk, Maxamyl® WL und Purafect® HPAm L der Fa. Genencor International. Bevorzugte Lipasen sind Lipolase® L, Lipolase® ultra L und Lipoprime® L der Fa. Novo Nordisk und Lipomax® L der Fa. Genencor International.

Als Slurries oder mikroverkapselte Flüssigprodukte können z.B. Produkte wie die mit SL bzw. LCC bezeichneten Produkte der Fa. Novo Nordisk eingesetzt werden. Die genannten handelsüblichen Flüssigenzymzubereitungen enthalten beispielsweise 20 bis 90 Gew.-% Propylenglycol bzw. Gemische aus Propylenglycol und Wasser. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Kavität einbringbare Enzympartikel sind dadurch gekennzeichnet, daß sie eine oder mehrere Flüssig-Amylase-Zubereitungen und/oder eine oder mehrere Flüssig-Protease-Zubereitungen enthalten.

Als Aktivsubstanzen lassen sich auch Duftstoffe in die einzubringenden Partikel einarbeiten. Sämtliche weiter oben ausführlich beschriebenen Duftstoffe können dabei als Aktivsubstanz verwendet werden. Bei Einarbeitung von Duftstoffen in die einzubringenden Partikel resultieren Reinigungsmittel, die das gesamte oder einen Teil des Parfüms zeitverzögert freisetzen. Auf diese Weise sind erfindungsgemäß beispielsweise Reinigungsmittel für das maschinelle Geschirrspülen herstellbar, bei denen der Verbraucher auch nach beendeter Geschirreinigung beim Öffnen der Maschine die Parfümnote erlebt. Auf diese Weise kann der unerwünschte "Alkaligeruch", der vielen maschinellen Geschirrspülmitteln anhaftet, beseitigt werden.

Auch Korrosionsinhibitoren lassen sich als Aktivstoff in die Partikel einbringen, wobei auf die dem Fachmann geläufigen Substanzen zurückgegriffen werden kann. Als Belagsinhibitor hat sich beispielsweise eine Kombination aus Enzym (z.B. Lipase) und Kalkseifendispergiermittel bewährt.

Bei außergewöhnlich niedrigen Temperaturen, beispielsweise bei Temperaturen unter 0°C, kann der Aktivsubstanzpartikel bei Stoßbelastung oder Reibung zerbrechen. Um die Stabilität bei solch niedrigen Temperaturen zu verbessern, können den Hüllsubstanzen gegebenenfalls Additive zugemischt werden. Geeignete Additive müssen sich vollständig mit dem geschmolzenen Wachs vermischen lassen, dürfen den Schmelzbereich der Hüllsubstanzen nicht signifikant ändern, müssen die Elastizität der Umhüllung bei tiefen Temperaturen verbessern, dürfen die Durchlässigkeit der Umhüllung gegenüber Wasser oder Feuchtigkeit im allgemeinen nicht erhöhen und dürfen die Viskosität der Schmelze des Hüllmaterials nicht soweit erhöhen, daß eine Verarbeitung erschwert oder gar unmöglich wird. Geeignete Additive, welche die Sprödigkeit einer im wesentlichen aus Paraffin bestehenden Umhüllung bei tiefen Temperaturen herabsetzen, sind beispielsweise EVA-Copolymere, hydrierte Harzsäuremethylester, Polyethylen oder Copolymere aus Ethylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Ein weiteres zweckmäßiges Additiv bei der Verwendung von Paraffin als Umhüllung ist der Zusatz einer geringen Menge eines Tensids, beispielsweise eines C₁₂₋₁₈-Fettalkoholsulfats. Dieser Zusatz bewirkt eine bessere Benetzung des einzubettenden Materials durch die Umhüllung. Vorteilhaft ist ein Zusatz des Additivs in einer Menge von etwa < 5 Gew.-%, bevorzugt < etwa 2 Gew.-%, bezogen auf die Hüllsubstanz. Der Zusatz eines Additivs kann in vielen Fällen dazu führen, daß auch Aktivsubstanzen umhüllt werden können, die ohne Additivzusatz in der Regel nach dem Schmelzen des Umhüllungsmaterials einen zähen, plastischen Körper aus Paraffin und teilgelöster Aktivsubstanz bilden.

Es kann auch von Vorteil sein, der Hüllsubstanz weitere Additive hinzuzufügen, um beispielsweise ein frühzeitiges Absetzen der Aktivstoffe zu verhindern. Dies ist insbesondere bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Aktivsubstanzpartikel ohne Trägerstoffe anzuwenden. Die hierzu einsetzbaren Antiabsetzmittel, die auch als Schwebemittel bezeichnet werden, sind aus dem Stand der Technik, beispielsweise aus der Lack- und Druckfarbenherstellung, bekannt. Um beim Übergang vom plastischen Erstarrungsbereich zum Feststoff Sedimentationserscheinungen und Konzentrationsgefälle der zu umhüllenden Substanzen zu vermeiden, bieten sich beispielsweise grenzflächenaktive Substanzen, in Lösungsmitteln dispergierte Wachse, Montmorillonite, organisch modifizierte Bentonite, (hy-

drierte) Ricinusölderivate, Sojalecithin, Ethylcellulose, niedermolekulare Polyamide, Metallstearate, Calciumseifen oder hydrophobierte Kieselsäuren an. Weitere Stoffe, die die genannten Effekte bewirken, stammen aus den Gruppen der Antiausschwimmittel und der Thixotropiermittel und können chemisch als Silikonöle (Dimethylpolysiloxane, Methylphenylpolysiloxane, Polyether-modifizierte Methylalkylpolysiloxane), oligomere Titanate und Silane, Polyamine, Salze aus langkettigen Polyaminen und Polycarbonsäuren, Amin/Amid-funktionelle Polyester bzw. Amin/Amid-funktionelle Polyacrylate bezeichnet werden.

Zusatzmittel aus den genannten Stoffklassen sind kommerziell in ausgesprochener Vielfalt erhältlich. Handelsprodukte, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens vorteilhaft als Additiv zugesetzt werden können, sind beispielsweise Aerosil® 200 (pyrogene Kieselsäure, Degussa), Bentone® SD-1, SD-2, 34, 52 und 57 (Bentonit, Rheox), Bentone® SD-3, 27 und 38 (Hectorit, Rheox), Tixogel® EZ 100 oder VP-A (organisch modifizierter Smectit, Südchemie), Tixogel® VG, VP und VZ (mit QAV beladener Montmorillonit, Südchemie), Disperbyk® 161 (Blockcopolymer, Byk-Chemie), Borchigen® ND (sulfogruppenfreier Ionenaustauscher, Borchers), Ser-Ad® FA 601 (Servo), Solsperse® (aromatisches Ethoxylat, ICI), Surfynol®-Typen (Air Products), Tamol®- und Triton®-Typen (Rohm&Haas), Texaphor® 963, 3241 und 3250 (Polymere, Henkel), Rilanit®-Typen (Henkel), Thixcin® E und R (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® ST und GST (Ricinusöl-Derivate, Rheox), Thixatrol® SR, SR 100, TSR und TSR 100 (Polyamid-Polymere, Rheox), Thixatrol® 289 (Polyetsre-Polymer, Rheox) sowie die unterschiedlichen M-P-A®-Typen X, 60-X, 1078-X, 2000-X und 60-MS (organische Verbindungen, Rheox).

Die genannten Hilfsmittel können in den erfindungsgemäß einzuarbeitenden Klarspüler- oder Enzympartikeln je nach Umhüllungsmaterial und Aktivsubstanz in variierenden Mengen eingesetzt werden. Übliche Einsatzkonzentrationen für die vorstehend genannten Antiabsetz-, Antiausschwimm-, Thioxotropier- und Dispergiermittel liegen im Bereich von 0,5 bis 8,0 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1,0 und 5,0 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 3,0 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Hüllsubstanz und Aktivstoffen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Kavität(en) einzuarbeitende teilchenförmige Klarspüler- oder Enzympartikel enthalten weitere Hilfsstoffe aus der Gruppe der Antiabsetzmittel, Schwebemittel, Antiausschwimmittel, Thixotropiermittel und Dispergierhilfsmittel in Mengen von 0,5 bis 9 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 1 und 7,5 Gew.-%, und besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Insbesondere bei der Herstellung von Schmelzsuspensionen bzw. -emulsionen, die Aktivstoffe enthalten, welche bei der Verarbeitungstemperatur flüssig sind, ist der Einsatz spezieller Emulgatoren vorteilhaft. Es hat sich gezeigt, daß insbesondere Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und der Polyoxyalkylensiloxane äußerst gut geeignet sind.

Unter Fettalkoholen werden dabei die aus nativen Fetten bzw. Ölen über die entsprechenden Fettsäuren (siehe unten) erhältlichen Alkohole mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen verstanden. Diese Alkohole können je nach der Herkunft des Fetts bzw. Öls, aus dem sie gewonnen werden, in der Alkylkette substituiert oder stellenweise ungesättigt sein. Als Emulgatoren werden in den erfindungsgemäßen Aktivsubstanzpartikeln daher bevorzugt C₆₋₂₂-Fettalkohole, vorzugsweise C₈₋₂₂-Fettalkohole und insbesondere C₁₂₋₁₈-Fettalkohole unter besonderer Bevorzugung der C₁₆₋₁₈-Fettalkohole, eingesetzt.

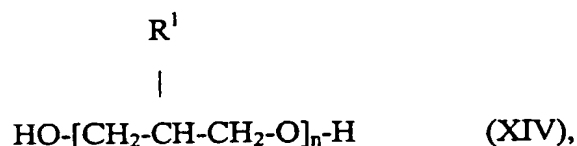
Als Emulgatoren können auch sämtliche aus pflanzlichen oder tierischen Ölen und Fetten gewonnenen Fettsäuren verwendet werden. Die Fettsäuren können unabhängig von ihrem Aggregatzustand gesättigt oder ein- bis mehrfach ungesättigt sein. Auch bei den ungesättigten Fettsäuren sind die bei Raumtemperatur festen Spezies gegenüber den flüssigen bzw. pastösen bevorzugt. Selbstverständlich können nicht nur "reine" Fettsäuren eingesetzt werden, sondern auch die bei der Spaltung aus Fetten und Ölen gewonnenen technischen Fettsäuregemische, wobei diese Gemische aus ökonomischer Sicht wiederum deutlich bevorzugt sind.

So lassen sich als Emulgatoren im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise einzelne Spezies oder Gemische folgender Säuren einsetzen: Caprylsäure, Pelargonsäure,

Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Octadecan-12-ol-säure, Arachinsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Melissinsäure, 10-Undecensäure, Petroselinsäure, Petroselaidinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Ricinolsäure, Linolaidinsäure, α - und β -Eläosterainsäure, Gadoleinsäure Erucasäure, Brassidinsäure. Selbstverständlich sind auch die Fettsäuren mit ungerader Anzahl von C-Atomen einsetzbar, beispielsweise Undecensäure, Tridecensäure, Pentadecensäure, Heptadecensäure, Nonadecensäure, Heneicosensäure, Tricosensäure, Pentacosensäure, Heptacosensäure.

In bevorzugt in die Kavität einzubringenden Klarspüler- oder Enzympartikeln werden als Emulgator(en) C_{6-22} -Fettsäuren, vorzugsweise C_{8-22} -Fettsäuren und insbesondere C_{12-18} -Fettsäuren unter besonderer Bevorzugung der C_{16-18} -Fettsäuren, eingesetzt.

Besonders bevorzugte Emulgatoren sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Polyglycerinester, insbesondere Ester von Fettsäuren mit Polyglycerinen. Diese bevorzugten Polyglycerinester lassen sich durch die allgemeine Formel XIV beschreiben

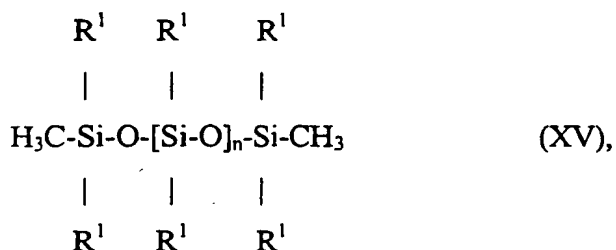


in der R^1 in jeder Glycerineinheit unabhängig voneinander für H oder einen Fettacylrest mit 8 bis 22 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 12 bis 18 Kohlenstoffatomen, und n für eine Zahl zwischen 2 und 15, vorzugsweise zwischen 3 und 10, steht.

Diese Polyglycerinester sind insbesondere mit den Polymerisationsgraden $n = 2, 3, 4, 6$ und 10 bekannt und kommerziell verfügbar. Da Stoffe der genannten Art auch in kosmetischen Formulierungen weite Verbreitung finden, sind etliche dieser Substanzen auch in der INCI-Nomenklatur klassifiziert (CTFA International Cosmetic Ingredient Dictionary and Handbook, 5th Edition, The Cosmetic, Toiletry and Fragrance Association, Washington, 1997). Dieses kosmetische Standardwerk beinhaltet beispielsweise Informationen zu den Stichworten POLYGLYCERYL-3-BEESWAX, POLYGLYCERYL-3-CETYL ETHER, POLYGLYCERYL-4-COCOATE, POLYGLYCERYL-10-DECALINOLEATE, POLY-

GLYCERYL-10-DECAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DECASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-3-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-10-DIOLEATE, POLYGLYCERYL-3-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-6-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-DISTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTAOLEATE, POLYGLYCERYL-12-HYDROXYSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-HEPTASTEARATE, POLYGLYCERYL-6-HEXAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-4-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-6-ISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-LAURATE, POLYGLYCERYLMETHACRYLATE, POLYGLYCERYL-10-MYRISTATE, POLYGLYCERYL-2-OLEATE, POLYGLYCERYL-3-OLEATE, POLYGLYCERYL-4-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-OLEATE, POLYGLYCERYL-8-OLEATE, POLYGLYCERYL-10-OLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-10-PENTAOLEATE, POLYGLYCERYL-6-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-10-PENTASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-2-SESQUIOLEATE, POLYGLYCERYL-2-STEARATE, POLYGLYCERYL-3-STEARATE, POLYGLYCERYL-4-STEARATE, POLYGLYCERYL-8-STEARATE, POLYGLYCERYL-10-STEARATE, POLYGLYCERYL-2-TETRAISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TETRAOLEATE, POLYGLYCERYL-2-TETRASTEARATE, POLYGLYCERYL-2-TRIISOSTEARATE, POLYGLYCERYL-10-TRIOLEATE, POLYGLYCERYL-6-TRISTEARATE. Die kommerziell erhältlichen Produkte unterschiedlicher Hersteller, die im genannten Werk unter den vorstehend genannten Stichwörtern klassifiziert sind, lassen sich im erfindungsgemäßen Verfahrensschritt b) vorteilhaft als Emulgatoren einsetzen.

Eine weitere Gruppe von Emulgatoren, die in den erfindungsgemäß in die Kavität(en) einzuarbeitenden Klarspüler- oder Enzympartikeln Verwendung finden können, sind substituierte Silicone, die mit Ethylen- bzw. Propylenoxid umgesetzte Seitenketten tragen. Solche Polyoxyalkylensiloxane können durch die allgemeine Formel XV beschrieben werden



in der jeder Rest R^1 unabhängig voneinander für $-\text{CH}_3$ oder eine Polyoxyethylen- bzw. -propylengruppe $-\text{[CH(R}^2\text{)-CH}_2\text{-O]}_x\text{H}$ -Gruppe, R^2 für $-\text{H}$ oder $-\text{CH}_3$, x für eine Zahl zwischen 1 und 100, vorzugsweise zwischen 2 und 20 und insbesondere unter 10, steht und n den Polymerisationsgrad des Silikons angibt.

Optional können die genannten Polyoxyalkylensiloxane auch an den freien OH-Gruppen der Polyoxyethylen- bzw. Polyoxypropylen-Seitenketten verethert oder verestert werden. Das unveretherte und unveresterte Polymer aus Dimethylsiloxan mit Polyoxyethylen und/oder Polyoxypropylen wird in der INCI-Nomenklatur als DIMETHICONE COPOLYOL bezeichnet und ist unter den Handelsnamen Abil[®] B (Goldschmidt), Alkasil[®] (Rhône-Poulenc), Silwet[®] (Union Carbide) oder Belsil[®] DMC 6031 kommerziell verfügbar.

Das mit Essigsäure veresterte DIMETHICONE COPOLYOL ACETATE (beispielsweise Belsil[®] DMC 6032, -33 und -35, Wacker) und der DIMETHICONE COPOLYOL BUTYL ETHER (bsp KF352A, Shin Etsu) sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung ebenfalls als Emulgatoren einsetzbar.

Bei den Emulgatoren gilt wie bereits bei den Umhüllungsmaterialien und den zu umhüllenden Substanzen, daß sie über einen breit variierenden Bereich eingesetzt werden können. Üblicherweise machen Emulgatoren der genannten Art 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 20 Gew.-% und insbesondere 5 bis 10 Gew.-% des Gewichts der Summe aus Hüllmaterialien und Aktivstoffen aus. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt in die Kavität(en) einzubringende teilchenförmige Klarspüler oder Enzympartikel enthalten zusätzlich Emulgatoren aus der Gruppe der Fettalkohole, Fettsäuren, Polyglycerinester und/oder Polyoxyalkylensiloxane in Mengen von 0,1 bis 5

Gew.-%, vorzugsweise von 0,2 bis 3,5 Gew.-%, besonders bevorzugt von 0,5 bis 2 Gew.-% und insbesondere von 0,75 bis 1,25 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Teilchengewicht.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper lösen sich im Wasch- bzw. Reinigungsgang vollständig auf, wobei es – wie oben erwähnt – Vorteile haben kann, wenn die unterschiedlichen Regionen unterschiedliche Lösegeschwindigkeiten aufweisen. Bedingt durch die unterschiedlichen Lösegeschwindigkeiten können neben der Freisetzung bestimmter Inhaltsstoffe zu bestimmten Zeitpunkten auch die Eigenschaften der Wasch- oder Reinigungsflotte gezielt verändert werden. So sind beispielsweise Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des Basisformkörpers in Wasser im Bereich von 8 bis 12, vorzugsweise von 9 bis 11 und insbesondere von 9,5 bis 10, liegt.

Zusätzlich hierzu sind Wasch- und Reinigungsmittelformkörper bevorzugt, bei denen der pH-Wert einer 1 Gew.-%-igen Lösung des gesamten Formkörpers in Wasser im Bereich von 7 bis 11, vorzugsweise von 7,5 bis 10 und insbesondere von 8 bis 9,5, liegt.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern, das durch die Schritte

- a) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Kavität aufweist,
- b) optionales Einfüllen einer oder mehrerer Aktivsubstanzen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form in die besagte(n) Kavität(en),
- c) optionales Aufbringen eines oder mehrerer Haftvermittler auf ein oder mehrere Flächen des Formkörpers
- d) Verschließen der Öffnungen der (befüllten) Kavitäten mit einer Folie
- e) optionale Nachbehandlung einzelner Formkörperflächen oder des gesamten Formkörpers

gekennzeichnet ist.

Bezüglich der Inhaltsstoffe der einzelnen Bereiche der erfindungsgemäßen Formkörper bzw. ihrer teilchenförmigen Vorgemische bzw. Zusammensetzungen, die die unterschied-

lichen Bereiche des Formkörpers ergeben, gilt analog das vorstehend für die erfindungsgemäßen Formkörper Ausgeführte.

Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, wenn das in Schritt a) zu Basisformkörpern verpreßte Vorgemisch bestimmten physikalischen Kriterien genügt. Bevorzugte Verfahren sind beispielsweise dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.

Auch die Partikelgröße des in Schritt a) verpreßten Vorgemischs genügt vorzugsweise bestimmten Kriterien: Verfahren, bei denen das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 200 und 1800 µm, besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 µm und insbesondere zwischen 600 und 1400 µm, aufweist, sind erfindungsgemäß bevorzugt. Eine weiter eingeeengte Partikelgröße in den zu verpressenden Vorgemischen kann zur Erlangung vorteilhafter Formkörpereigenschaften eingestellt werden. In bevorzugten Varianten für des erfindungsgemäßen Verfahrens weist das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung auf, bei der weniger als 10 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 7,5 Gew.-% und insbesondere weniger als 5 Gew.-% der Teilchen größer als 1600 µm oder kleiner als 200 µm sind. Hierbei sind engere Teilchengrößenverteilungen weiter bevorzugt. Besonders vorteilhafte Verfahrensvarianten sind dabei dadurch gekennzeichnet, daß das in Schritt a) verpreßte teilchenförmige Vorgemisch eine Teilchengrößenverteilung aufweist, bei der mehr als 30 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 40 Gew.-% und insbesondere mehr als 50 Gew.-% der Teilchen eine Teilchengröße zwischen 600 und 1000 µm aufweisen.

Bei der Durchführung des Verfahrensschritts a) ist das erfindungsgemäße Verfahren nicht darauf beschränkt, daß lediglich ein teilchenförmiges Vorgemisch zu einem Formkörper verpreßt wird. Vielmehr läßt sich der Verfahrensschritt a) auch dahingehend erweitern, daß man in an sich bekannter Weise mehrschichtige Formkörper herstellt, indem man zwei oder mehrere Vorgemische bereitet, die aufeinander verpreßt werden. Hierbei wird das zuerst eingefüllte Vorgemisch leicht vorverpreßt, um eine glatte und parallel zum Formkörperboden verlaufende Oberseite zu bekommen, und nach Einfüllen des zweiten Vorge-

mischs zum fertigen Formkörper endverpreßt. Bei drei- oder mehrschichtigen Formkörpern erfolgt nach jeder Vorgemisch-Zugabe eine weitere Vorverpressung, bevor nach Zugabe des letzten Vorgemischs der Formkörper endverpreßt wird. Vorzugsweise ist die vorstehend beschriebene Kavität im Basisformkörper eine Mulde, so daß bevorzugte Ausführungsformen des ersten erfindungsgemäßen Verfahrens dadurch gekennzeichnet sind, daß in Schritt a) mehrschichtige Formkörper, die eine Mulde aufweisen, in an sich bekannter Weise hergestellt werden, indem mehrere unterschiedliche teilchenförmige Vorgemische aufeinander gepreßt werden.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper erfolgt in Schritt a) zunächst durch das trockene Vermischen der Bestandteile, die ganz oder teilweise vorgranuliert sein können, und anschließendes Informbringen, insbesondere Verpressen zu Tabletten, wobei auf herkömmliche Verfahren zurückgegriffen werden kann. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper wird das Vorgemisch in einer sogenannten Matrize zwischen zwei Stempeln zu einem festen Komprimat verdichtet. Dieser Vorgang, der im folgenden kurz als Tablettierung bezeichnet wird, gliedert sich in vier Abschnitte: Dosierung, Verdichtung (elastische Verformung), plastische Verformung und Ausstoßen.

Zunächst wird das Vorgemisch in die Matrize eingebracht, wobei die Füllmenge und damit das Gewicht und die Form des entstehenden Formkörpers durch die Stellung des unteren Stempels und die Form des Preßwerkzeugs bestimmt werden. Die gleichbleibende Dosierung auch bei hohen Formkörperdurchsätzen wird vorzugsweise über eine volumetrische Dosierung des Vorgemischs erreicht. Im weiteren Verlauf der Tablettierung berührt der Oberstempel das Vorgemisch und senkt sich weiter in Richtung des Unterstempels ab. Bei dieser Verdichtung werden die Partikel des Vorgemisches näher aneinander gedrückt, wobei das Hohlraumvolumen innerhalb der Füllung zwischen den Stempeln kontinuierlich abnimmt. Ab einer bestimmten Position des Oberstempels (und damit ab einem bestimmten Druck auf das Vorgemisch) beginnt die plastische Verformung, bei der die Partikel zusammenfließen und es zur Ausbildung des Formkörpers kommt. Je nach den physikalischen Eigenschaften des Vorgemisches wird auch ein Teil der Vorgemischpartikel zerdrückt und es kommt bei noch höheren Drücken zu einer Sinterung des Vorgemischs. Bei steigender Preßgeschwindigkeit, also hohen Durchsatzmengen, wird die Phase der elasti-

schen Verformung immer weiter verkürzt, so daß die entstehenden Formkörper mehr oder minder große Hohlräume aufweisen können. Im letzten Schritt der Tablettierung wird der fertige Formkörper durch den Unterstempel aus der Matrize herausgedrückt und durch nachfolgende Transporteinrichtungen wegbefördert. Zu diesem Zeitpunkt ist lediglich das Gewicht des Formkörpers endgültig festgelegt, da die Preßlinge aufgrund physikalischer Prozesse (Rückdehnung, kristallographische Effekte, Abkühlung etc.) ihre Form und Größe noch ändern können.

Die Tablettierung erfolgt in handelsüblichen Tablettenpressen, die prinzipiell mit Einfach- oder Zweifachstempeln ausgerüstet sein können. Im letzteren Fall wird nicht nur der Oberstempel zum Druckaufbau verwendet, auch der Unterstempel bewegt sich während des Preßvorgangs auf den Oberstempel zu, während der Oberstempel nach unten drückt. Für kleine Produktionsmengen werden vorzugsweise Exzentertablettenpressen verwendet, bei denen der oder die Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sind, die ihrerseits an einer Achse mit einer bestimmten Umlaufgeschwindigkeit montiert ist. Die Bewegung dieser Preßstempel ist mit der Arbeitsweise eines üblichen Viertaktmotors vergleichbar. Die Verpressung kann mit je einem Ober- und Unterstempel erfolgen, es können aber auch mehrere Stempel an einer Exzentrerscheibe befestigt sein, wobei die Anzahl der Matrizenbohrungen entsprechend erweitert ist. Die Durchsätze von Exzenterpressen variieren ja nach Typ von einigen hundert bis maximal 3000 Tabletten pro Stunde.

Für größere Durchsätze wählt man Rundlauftablettenpressen, bei denen auf einem sogenannten Matrizentisch eine größere Anzahl von Matrizen kreisförmig angeordnet ist. Die Zahl der Matrizen variiert je nach Modell zwischen 6 und 55, wobei auch größere Matrizen im Handel erhältlich sind. Jeder Matrize auf dem Matrizentisch ist ein Ober- und Unterstempel zugeordnet, wobei wiederum der Preßdruck aktiv nur durch den Ober- bzw. Unterstempel, aber auch durch beide Stempel aufgebaut werden kann. Der Matrizentisch und die Stempel bewegen sich um eine gemeinsame senkrecht stehende Achse, wobei die Stempel mit Hilfe schienenartiger Kurvenbahnen während des Umlaufs in die Positionen für Befüllung, Verdichtung, plastische Verformung und Ausstoß gebracht werden. An den Stellen, an denen eine besonders gravierende Anhebung bzw. Absenkung der Stempel erforderlich ist (Befüllen, Verdichten, Ausstoßen), werden diese Kurvenbahnen durch zusätzli-

che Niederdruckstücke, Niederzugschienen und Aushebebahnen unterstützt. Die Befüllung der Matrice erfolgt über eine starr angeordnete Zufuhreinrichtung, den sogenannten Füllschuh, der mit einem Vorratsbehälter für das Vorgemisch verbunden ist. Der Preßdruck auf das Vorgemisch ist über die Preßwege für Ober- und Unterstempel individuell einstellbar, wobei der Druckaufbau durch das Vorbeirollen der Stempelschaftköpfe an verstellbaren Druckrollen geschieht.

Rundlaufpressen können zur Erhöhung des Durchsatzes auch mit zwei Füllschuhen versehen werden, wobei zur Herstellung einer Tablette nur noch ein Halbkreis durchlaufen werden muß. Zur Herstellung zwei- und mehrschichtiger Formkörper werden mehrere Füllschuhe hintereinander angeordnet, ohne daß die leicht angepreßte erste Schicht vor der weiteren Befüllung ausgestoßen wird. Durch geeignete Prozeßführung sind auf diese Weise auch Mantel- und Punktabletten herstellbar, die einen zwiebelschalenartigen Aufbau haben, wobei im Falle der Punktabletten die Oberseite des Kerns bzw. der Kernschichten nicht überdeckt wird und somit sichtbar bleibt. Auch Rundlauftablettenpressen sind mit Einfach- oder Mehrfachwerkzeugen ausrüstbar, so daß beispielsweise ein äußerer Kreis mit 50 und ein innerer Kreis mit 35 Bohrungen gleichzeitig zum Verpressen benutzt werden. Die Durchsätze moderner Rundlauftablettenpressen betragen über eine Million Formkörper pro Stunde.

Bei der Tablettierung mit Rundläuferpressen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, die Tablettierung mit möglichst geringen Gewichtsschwankungen der Tablette durchzuführen. Auf diese Weise lassen sich auch die Härteschwankungen der Tablette reduzieren. Geringe Gewichtsschwankungen können auf folgende Weise erzielt werden:

- Verwendung von Kunststoffeinslagen mit geringen Dickentoleranzen
- Geringe Umdrehungszahl des Rotors
- Große Füllschuhe
- Abstimmung des Füllschuhflügeldrehzahl auf die Drehzahl des Rotors
- Füllschuh mit konstanter Pulverhöhe
- Entkopplung von Füllschuh und Pulvervorlage

Zur Verminderung von Stempelanbackungen bieten sich sämtliche aus der Technik bekannte Antihafbeschichtungen an. Besonders vorteilhaft sind Kunststoffbeschichtungen, Kunststoffeinlagen oder Kunststoffstempel. Auch drehende Stempel haben sich als vorteilhaft erwiesen, wobei nach Möglichkeit Ober- und Unterstempel drehbar ausgeführt sein sollten. Bei drehenden Stempeln kann auf eine Kunststoffeinlage in der Regel verzichtet werden. Hier sollten die Stempeloberflächen elektropoliert sein.

Es zeigte sich weiterhin, daß lange Preßzeiten vorteilhaft sind. Diese können mit Druckschienen, mehreren Druckrollen oder geringen Rotordrehzahlen eingestellt werden. Da die Härteschwankungen der Tablette durch die Schwankungen der Preßkräfte verursacht werden, sollten Systeme angewendet werden, die die Preßkraft begrenzen. Hier können elastische Stempel, pneumatische Kompensatoren oder federnde Elemente im Kraftweg eingesetzt werden. Auch kann die Druckrolle federnd ausgeführt werden.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verfahren sind dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von $0,01$ bis 50 kNcm^{-2} , vorzugsweise von $0,1$ bis 40 kNcm^{-2} und insbesondere von 1 bis 25 kNcm^{-2} erfolgt.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung geeignete Tablettiermaschinen sind beispielsweise erhältlich bei den Firmen Apparatebau Holzwarth GbR, Asperg, Wilhelm Fette GmbH, Schwarzenbek, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack Pharmatechnik GmbH, Worms, IMA Verpackungssysteme GmbH Viersen, KILIAN, Köln, KOMAGE, Kell am See, KORSCH Pressen AG, Berlin, sowie Romaco GmbH, Worms. Weitere Anbieter sind beispielsweise Dr. Herbert Pete, Wien (AU), Mapag Maschinenbau AG, Bern (CH), BWI Manesty, Liverpool (GB), I. Holand Ltd., Nottingham (GB), Courtoy N.V., Halle (BE/LU) sowie Mediopharm Kamnik (SI). Besonders geeignet ist beispielsweise die Hydraulische Doppeldruckpresse HPF 630 der Firma LAEIS. D. Tablettierwerkzeuge sind beispielsweise von den Firmen Adams Tablettierwerkzeuge, Dresden, Wilhelm Fett GmbH, Schwarzenbek, Klaus Hammer, Solingen, Herber % Söhne GmbH, Hamburg, Hofer GmbH, Weil, Horn & Noack, Pharmatechnik GmbH, Worms, Ritter Pharamatechnik GmbH, Hamburg, Romaco, GmbH, Worms und Notter Werkzeugbau, Tamm erhältlich. Weitere Anbieter sind z.B. die Senss AG, Reinach (CH) und die Medicopharm, Kamnik (SI).

In Schritt b) wird die Kavität optional mit Aktivsubstanz(en), Aktivsubstanzgemischen oder Aktivsubstanz-Zubereitungen befüllt. Sofern die Kavität mehr als eine Öffnung aufweist, ist es verfahrenstechnisch zweckmäßig, die zweite, dritte und eventuelle weitere Öffnungen zu verschließen, um auf diese Weise das Einfüllen technisch einfacher zu gestalten. Zwar ist es prinzipiell möglich, auch einen Ringformkörper erst zu befüllen, dann die obere Öffnung des Lochs zu verschließen, den Formkörper samt Füllung umzudrehen und auch das zweite Loch zu verschließen, doch erfordert dies mechanische Vorrichtungen, die das Herausfallen der Füllung verhindern. Weist also die Kavität des in Schritt a) hergestellten Formkörpers mehr als eine Öffnung auf, ist es bevorzugt, den optionalen Schritt b) – das Befüllen – erst nach (n-1)-maliger Durchführung der Schritte c) und d) durchzuführen, wenn die Zahl der Öffnungen n ist. Das Verschließen der letzten Öffnung entspricht dann der letztmaligen Durchführung der Verfahrensschritte c) und d), an die sich ein Schritt e) anschließen kann.

Wie bereits vorstehend erwähnt, ist die optional in die Kavität einzubringende Füllung vorzugsweise fest, wobei partikelförmige Füllungen besonders bevorzugt sind. Werden die Kavitäten der Formkörper mit teilchenförmigen Zusammensetzungen befüllt, so sind Verfahren bevorzugt, bei denen die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen.

In Schritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden optional Haftvermittler auf eine oder mehrere Flächen der Formkörper aufgebracht. Schritt c) ist insbesondere dann erforderlich, wenn die im nachfolgenden Schritt aufzubringenden Folien allein keine ausreichende Haftfähigkeit besitzen, um auf dem Formkörper zu verbleiben und den mechanischen Belastungen bei Verpackung, Transport und Handhabung ohne Freisetzen der Füllung zu widerstehen. Der Verfahrensschritt c) dient somit im Falle nicht ausreichend haftfähiger Folien dem „Ankleben“ derselben.

Als Haftvermittler lassen sich Stoffe einsetzen die den Formkörperflächen, auf die sie aufgetragen werden, eine ausreichende Haftfähigkeit („Klebrigkeit“) verleihen, damit die im

nachfolgenden Verfahrensschritt aufgetragenen Folien dauerhaft an der Fläche haften. Prinzipiell bieten sich hier die in der einschlägigen Klebstoffliteratur und insbesondere in den Monographien hierzu erwähnten Substanzen an, wobei im Rahmen der vorliegenden Erfindung dem Aufbringen von Schmelzen, welche bei erhöhter Temperatur haftvermittelnd wirken, nach Abkühlung aber nicht mehr klebrig, sondern fest sind, eine besondere Bedeutung zukommt.

Zu Verfahrensschritt d), dem Aufbringen der Folie auf einige oder alle Flächen des Formkörpers und dem damit verbundenen Verschließen der Kavität(en), wurden bereits weiter oben detaillierte Angaben gemacht, auf die hier verwiesen wird, um Redundanzen zu vermeiden.

Die erfindungsgemäß hergestellten Formkörper können – wie oben beschrieben – ganz oder teilweise mit einer Beschichtung versehen werden. Verfahren, in denen die Nachbehandlung in Schritt e) im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht, sind erfindungsgemäß bevorzugt.

Die erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper können nach der Herstellung verpackt werden, wobei sich der Einsatz bestimmter Verpackungssysteme besonders bewährt hat. Ein weiterer Aspekt der vorliegenden Erfindung ist eine Kombination aus (einem) erfindungsgemäßen Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

Das Verpackungssystem der Kombination aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) und Verpackungssystem weist erfindungsgemäß eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,1 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $20 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird. Die genannten Temperatur- und Feuchtigkeitsbedingungen sind die Prüfbedingungen, die in der DIN-

Norm 53122 genannt werden, wobei laut DIN 53122 minimale Abweichungen zulässig sind ($23 \pm 1^\circ\text{C}$, $85 \pm 2\%$ rel. Feuchte). Die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate eines gegebenen Verpackungssystems bzw. Materials läßt sich nach weiteren Standardmethoden bestimmen und ist beispielsweise auch im ASTM-Standard E-96-53T („Test for measuring Water Vapor transmission of Materials in Sheet form“) und im TAPPI Standard T464 m-45 („Water Vapor Permeability of Sheet Materials at high temperature and Humidity“) beschrieben. Das Meßprinzip gängiger Verfahren beruht dabei auf der Wasseraufnahme von wasserfreiem Calciumchlorid, welches in einem Behälter in der entsprechenden Atmosphäre gelagert wird, wobei der Behälter an der Oberseite mit dem zu testenden Material verschlossen ist. Aus der Oberfläche des Behälters, die mit dem zu testenden Material verschlossen ist (Permeationsfläche), der Gewichtszunahme des Calciumchlorids und der Expositionszeit läßt sich die Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate nach

$$FDDR = \frac{24 \cdot 10000}{A} \cdot \frac{x}{y} \left[\text{g} / \text{m}^2 / 24\text{h} \right]$$

berechnen, wobei A die Fläche des zu testenden Materials in cm^2 , x die Gewichtszunahme des Calciumchlorids in g und y die Expositionszeit in h bedeutet.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit, oft als „relative Luftfeuchtigkeit“ bezeichnet, beträgt bei der Messung der Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate im Rahmen der vorliegenden Erfindung 85% bei 23°C . Die Aufnahmefähigkeit von Luft für Wasserdampf steigt mit der Temperatur bis zu einem jeweiligen Höchstgehalt, dem sogenannten Sättigungsgehalt, an und wird in g/m^3 angegeben. So ist beispielsweise 1 m^3 Luft von 17° mit 14,4 g Wasserdampf gesättigt, bei einer Temperatur von 11° liegt eine Sättigung schon mit 10 g Wasserdampf vor. Die relative Luftfeuchtigkeit ist das in Prozent ausgedrückte Verhältnis des tatsächlich vorhandenen Wasserdampf-Gehalts zu dem der herrschenden Temperatur entsprechenden Sättigungs-Gehalt. Enthält beispielsweise Luft von 17° $12 \text{ g}/\text{m}^3$ Wasserdampf, dann ist die relative Luftfeuchtigkeit $= (12/14,4) \cdot 100 = 83\%$. Kühlt man diese Luft ab, dann wird die Sättigung (100% r. L.) beim sogenannten Taupunkt (im Beispiel: 14°) erreicht, d.h., bei weiterem Abkühlen bildet sich ein Niederschlag in Form von Nebel

(Tau). Zur quantitativen Bestimmung der Feuchtigkeit benutzt man Hygrometer und Psychrometer.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% bei 23°C läßt sich beispielsweise in Laborkammern mit Feuchtigkeitskontrolle je nach Gerätetyp auf $\pm 2\%$ r.L. genau einstellen. Auch über gesättigten Lösungen bestimmter Salze bilden sich in geschlossenen Systemen bei gegebener Temperatur konstante und wohldefinierte relative Luftfeuchten aus, die auf dem Phasen-Gleichgewicht zwischen Partialdruck des Wassers, gesättigter Lösung und Bodenkörper beruhen.

Die erfindungsgemäßen Kombinationen aus Wasch- und Reinigungsmittelformkörper und Verpackungssystem können selbstverständlich ihrerseits in Sekundärverpackungen, beispielsweise Kartonagen oder Trays, verpackt werden, wobei an die Sekundärverpackung keine weiteren Anforderungen gestellt werden müssen. Die Sekundärverpackung ist demnach möglich, aber nicht notwendig.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugte Verpackungssysteme weisen eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von $0,5 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als $15 \text{ g/m}^2/\text{Tag}$ auf.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination umschließt je nach Ausführungsform der Erfindung einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper. Es ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt, entweder einen Formkörper derart zu gestalten, daß er eine Anwendungseinheit des Wasch- und Reinigungsmittels umfaßt, und diesen Formkörper einzeln zu verpacken, oder die Zahl an Formkörpern in eine Verpackungseinheit einzupacken, die in Summe eine Anwendungseinheit umfaßt. Bei einer Solldosierung von 80 g Wasch- und Reinigungsmittel ist es also erfindungsgemäß möglich, einen 80 g schweren Wasch- und Reinigungsmittelformkörper herzustellen und einzeln zu verpacken, es ist erfindungsgemäß aber auch möglich, zwei je 40 g schwere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in eine Verpackung einzupacken, um zu einer erfindungsgemäßen Kombination zu gelangen. Dieses Prinzip läßt sich selbstverständlich erweitern, so daß erfindungsgemäß Kombinationen auch drei, vier, fünf oder noch mehr Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in einer Verpackungseinheit enthalten können. Selbstverständlich können zwei

oder mehr Formkörper in einer Verpackung unterschiedliche Zusammensetzungen aufweisen. Auf diese Weise ist es möglich, bestimmte Komponenten räumlich voneinander zu trennen, um beispielsweise Stabilitätsprobleme zu vermeiden.

Das Verpackungssystem der erfindungsgemäßen Kombination kann aus den unterschiedlichsten Materialien bestehen und beliebige äußere Formen annehmen. Aus ökonomischen Gründen und aus Gründen der leichteren Verarbeitbarkeit sind allerdings Verpackungssysteme bevorzugt, bei denen das Verpackungsmaterial ein geringes Gewicht hat, leicht zu verarbeiten und kostengünstig ist. In erfindungsgemäß bevorzugten Kombinationen besteht das Verpackungssystem aus einem Sack oder Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier und/oder Kunststoffolie.

Dabei können die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper unsortiert, d.h. als lose Schüttung, in einen Beutel aus den genannten Materialien gefüllt werden. Es ist aber aus ästhetischen Gründen und zur Sortierung der Kombinationen in Sekundärverpackungen bevorzugt, die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzeln oder zu mehreren sortiert in Säcke oder Beutel zu füllen. Für einzelne Anwendungseinheiten der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper, die sich in einem Sack oder Beutel befinden, hat sich in der Technik der Begriff „flow pack“ eingebürgert. Solche „flow packs“ können dann – wiederum vorzugsweise sortiert – optional in Umverpackungen verpackt werden, was die kompakte Angebotsform des Formkörpers unterstreicht.

Die bevorzugt als Verpackungssystem einzusetzenden Säcke bzw. Beutel aus einschichtigem oder laminiertem Papier bzw. Kunststoffolie können auf die unterschiedlichste Art und Weise gestaltet werden, beispielsweise als aufgeblähte Beutel ohne Mittelnäht oder als Beutel mit Mittelnäht, welche durch Hitze (Heißverschmelzen), Klebstoffe oder Klebebänder verschlossen werden. Einschichtige Beutel- bzw. Sackmaterialien sind die bekannten Papiere, die gegebenenfalls imprägniert sein können, sowie Kunststoffolien, welche gegebenenfalls coextrudiert sein können. Kunststoffolien, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Verpackungssystem eingesetzt werden können, sind beispielsweise in *Hans Domininghaus „Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften“, 3. Auflage, VDI Verlag, Düsseldorf*

dorf, 1988, Seite 193, angegeben. Die dort gezeigte Abbildung 111 gibt gleichzeitig Anhaltspunkte zur Wasserdampfdurchlässigkeit der genannten Materialien.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung besonders bevorzugte Kombinationen enthalten als Verpackungssystem einen Sack oder Beutel aus einschichtiger oder lamierter Kunststoffolie mit einer Dicke von 10 bis 200 μm , vorzugsweise von 20 bis 100 μm und insbesondere von 25 bis 50 μm .

Obwohl es möglich ist, neben den genannten Folien bzw. Papieren auch wachsbeschichtete Papiere in Form von Kartonagen als Verpackungssystem für die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper einzusetzen, ist es im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt, wenn das Verpackungssystem keine Kartons aus wachsbeschichtetem Papier umfaßt. Der Begriff „Verpackungssystem“ kennzeichnet dabei im Rahmen der vorliegenden Erfindung immer die Primärverpackung der Formkörper, d.h. die Verpackung, die an ihrer Innenseite direkt mit der Formkörperoberfläche in Kontakt ist. An eine optionale Sekundärverpackung werden keinerlei Anforderungen gestellt, so daß hier alle üblichen Materialien und Systeme eingesetzt werden können.

Wie bereits weiter oben erwähnt, enthalten die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper der erfindungsgemäßen Kombination je nach ihrem Verwendungszweck weitere Inhaltsstoffe von Wasch- und Reinigungsmitteln in variierenden Mengen. Unabhängig vom Verwendungszweck der Formkörper ist es erfindungsgemäß bevorzugt, daß der bzw. die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper eine relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit von weniger als 30% bei 35°C aufweist/aufweisen.

Die relative Gleichgewichtsfeuchtigkeit der Wasch- und Reinigungsmittelformkörper kann dabei nach gängigen Methoden bestimmt werden, wobei im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen folgende Vorgehensweise gewählt wurde: Ein wasserundurchlässiges 1-Liter-Gefäß mit einem Deckel, welcher eine verschließbare Öffnung für das Einbringen von Proben aufweist, wurde mit insgesamt 300 g Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern befüllt und 24 h bei konstant 23°C gehalten, um eine gleichmäßige Temperatur von Gefäß und Substanz zu gewährleisten. Der Wasserdampfdruck im Raum über den Form-

körpern kann dann mit einem Hygrometer (Hygrotest 6100, Testoterm Ltd., England) bestimmt werden. Der Wasserdampfdruck wird nun alle 10 Minuten gemessen, bis zwei aufeinanderfolgende Werte keine Abweichung zeigen (Gleichgewichtsfeuchtigkeit). Das o.g. Hygrometer erlaubt eine direkte Anzeige der aufgenommenen Werte in % relativer Feuchtigkeit.

Ebenfalls bevorzugt sind Ausführungsformen der erfindungsgemäßen Kombination, bei denen das Verpackungssystem wiederverschließbar ausgeführt ist. Auch Kombinationen, bei denen das Verpackungssystem eine Microperforation aufweist, lassen sich erfindungsgemäß mit Vorzug realisieren.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in die Einspülkammer der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper eingespült werden.

Der bzw. die Formkörper müssen aber nicht über die Einspülkammer dosiert werden, sondern können auch direkt in die Waschtrommel gegeben werden. Hierbei kann sowohl eine Dosierhilfe, beispielsweise ein Netzdosierer, zum Einsatz kommen, die Formkörper können aber auch ohne Dosierhilfe direkt zu der Wäsche in die Trommel gegeben werden. Ein Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, bei dem man einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit oder ohne Dosierhilfe in die Waschtrommel der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ist daher ebenfalls ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Wie weiter oben erwähnt, lassen sich auch Reinigungsmitteltabletten für das maschinelle Geschirrspülen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren herstellen. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper in die Dosierkammer der Spülmaschine einlegt und ein

Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf sich die Dosierkammer öffnet und der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Auch beim erfindungsgemäßen Reinigungsverfahren kann man auf die Dosierkammer verzichten und den bzw. die erfindungsgemäßen Formkörper beispielsweise in den Besteckkorb einlegen. Selbstverständlich ist aber auch hier der Einsatz einer Dosierhilfe, beispielsweise eines Körbchens, das im Spülraum angebracht wird, problemlos möglich. Dementsprechend ist ein Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, bei dem man einen oder mehrere erfindungsgemäße(n) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper mit oder ohne Dosierhilfe in den Spülraum der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden, ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Beispiele:

Herstellung von Reinigungsmittletabletten für das maschinelle Geschirrspülen

Verfahrensschritt a): Herstellung von Muldenformkörpern:

Durch Verpressen zweier unterschiedlicher Vorgemische wurden zweischichtige rechteckige Formkörper hergestellt, die eine Mulde in Form einer Halbellipse aufwiesen. Dabei bestanden die Formkörper zu 75 Gew.-% aus Unter- und zu 25 Gew.-% aus Oberphase. Die Zusammensetzung (in Gew.-%, bezogen auf das jeweilige Vorgemisch) der beiden Vorgemische und damit der zwei unterschiedlichen Phasen der Muldenformkörper zeigt die nachstehende Tabelle:

	Vorgemisch 1 (Unterphase)	Vorgemisch 2 (Oberphase)
Natriumcarbonat	32,0	-
Natriumtripolyphosphat	52,0	91,4
Natriumperborat	10,0	-
Tetraacetylenhydriamin	2,5	-
Benzotriazol	1,0	-
C ₁₂ -Fettalkohol mit 3 EO	2,5	-
Farbstoff		0,2
Enzyme		6,0
Parfüm		0,4
Silikonöl		2,0

Das Gewicht der Basisformkörper betrug 20 g.

Verfahrensschritt b): Befüllung mit Aktivsubstanz:

Als teilchenförmige Aktivsubstanz für die Füllung der Kavität wurden handelsübliche partikelförmige Enzymzubereitungen (Protease BLAP® S 260, Firma Biozym GmbH) mit

einem Schüttgewicht von 800 g/l und einer mittleren Teilchengröße von 400 µm in die Mulde eingefüllt. Die Füllmenge betrug 1 g, wobei das Volumen der Kavität zu 80% ausgefüllt wurde.

Verfahrensschritt c): Aufbringen von Haftvermittler auf die Oberfläche:

Die in Schritt b) befüllten Muldenformkörper wurden auf der Oberseite, auf der sich Öffnung der Kavität befand, mit 100 mg einer 20%igen Lösung von Polyvinylalkohol (Mowiol® 10-98, Firma Hoechst) bestrichen.

Verfahrensschritt d): Aufbringen der Folie:

Die befüllten Muldenformkörper, auf deren Oberseite auf den Muldenrändern Haftvermittler befand, wurden mit einer Polyvinylalkohol-Folie (Typ M8630, Firma Greensol) verschlossen.

Verfahrensschritt e): Nachbehandlung:

Die erfindungsgemäßen Formkörper wurden 4 Minuten bei 40°C getrocknet.

Die erfindungsgemäßen Formkörper zeichneten sich durch einen festen Verbund zwischen Folie und Basisformkörper aus, so daß kein Verlust von Aktivsubstanz auftreten konnte. Wird eine Tablette in Wasser (20°C, 16° dH) eingebracht, so beobachtet man ein Aufblähen der Polyvinylalkohol-Folie, dem direkt ein Aufplatzen und die Freisetzung der Enzympartikel folgt. Der Inhalt der Muldenfüllung wird dabei innerhalb von 5 Sekunden vollständig freigesetzt.

Patentansprüche:

1. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper aus verdichtetem, teilchenförmigen Wasch- und Reinigungsmittel, dadurch gekennzeichnet, daß der Formkörper mindestens eine Kavität aufweist, deren Öffnung(en) mit einer Folie verschlossen ist/sind.
2. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität die Form einer Mulde aufweist.
3. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Kavität die Form eines durchgehenden Loches aufweist, dessen Öffnungen sich an zwei gegenüberliegenden Formkörperflächen befinden.
4. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus einem Polymer mit einer Molmasse zwischen 5000 und 500.000 Dalton, vorzugsweise zwischen 7500 und 250.000 Dalton und insbesondere zwischen 10.000 und 100.000 Dalton, besteht.
5. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie aus einem wasserlöslichen Polymer besteht.
6. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienmaterial ausgewählt ist aus einem oder mehreren Stoffen aus der Gruppe Carrageenan, Guar, Pektin, Xanthan, Cellulose und ihren Derivate, Stärke und ihren Derivaten sowie Gelatine.
7. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Folienmaterial ausgewählt ist aus einem Polymer oder Polymergemisch, wobei das Polymer bzw. mindestens 50 Gew.-% des Polymergemischs ausgewählt ist aus
 - a) wasserlöslichen nichtionischen Polymeren aus der Gruppe der

- a1) Polyvinylpyrrolidone,
- a2) Vinylpyrrolidon/Vinylester-Copolymere,
- a3) Celluloseether

b) wasserlöslichen amphoteren Polymeren aus der Gruppe der

- b1) Alkylacrylamid/Acrylsäure-Copolymere
- b2) Alkylacrylamid/Methacrylsäure-Copolymere
- b3) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure-Copolymere
- b4) Alkylacrylamid/Acrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -Copolymere
- b5) Alkylacrylamid/Methacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure -
Copolymere
- b6) Alkylacrylamid/Methylmethacrylsäure/Alkylaminoalkyl(meth)acrylsäure-
Copolymere
- b7) Alkylacrylamid/Alkylmethacrylat/Alkylaminoethylmethacrylat/Alkylmeth-
acrylat-Copolymere
- b8) Copolymere aus
 - b8i) ungesättigten Carbonsäuren
 - b8ii) kationisch derivatisierten ungesättigten Carbonsäuren
 - b8iii) gegebenenfalls weiteren ionischen oder nichtionogenen Monomeren

c) wasserlöslichen zwitterionischen Polymeren aus der Gruppe der

- c1) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Acrylsäure-Copolymere sowie de-
ren Alkali- und Ammoniumsalze
- c2) Acrylamidoalkyltrialkylammoniumchlorid/Methacrylsäure-Copolymere sowie
deren Alkali- und Ammoniumsalze
- c3) Methacroylethylbetain/Methacrylat-Copolymere

d) wasserlöslichen anionischen Polymeren aus der Gruppe der

- d1) Vinylacetat/Crotonsäure-Copolymere

- d2) Vinylpyrrolidon/Vinylacrylat-Copolymere
- d3) Acrylsäure/Ethylacrylat/N-tert. Butylacrylamid-Terpolymere
- d4) Pfropfpolymeren aus Vinylestern, Estern von Acrylsäure oder Methacrylsäure allein oder im Gemisch, copolymerisiert mit Crotonsäure, Acrylsäure oder Methacrylsäure mit Polyalkylenoxiden und/oder Polyalkylenglycolen
- d5) gepropften und vernetzten Copolymeren aus der Copolymerisation von
 - d5i) mindestens einem Monomeren vom nicht-ionischen Typ,
 - d5ii) mindestens einem Monomeren vom ionischen Typ,
 - d5iii) von Polyethylenglycol und
 - d5iv) einem Vernetzter
- d6) durch Copolymerisation mindestens eines Monomeren jeder der drei folgenden Gruppen erhaltenen Copolymeren:
 - d6i) Ester ungesättigter Alkohole und kurzkettiger gesättigter Carbonsäuren und/oder Ester kurzkettiger gesättigter Alkohole und ungesättigter Carbonsäuren,
 - d6ii) ungesättigte Carbonsäuren,
 - d6iii) Ester langkettiger Carbonsäuren und ungesättigter Alkohole und/oder Ester aus den Carbonsäuren der Gruppe d6ii) mit gesättigten oder ungesättigten, geradkettigen oder verzweigten C₈₋₁₈-Alkohols
- d7) Terpolymere aus Crotonsäure, Vinylacetat und einem Allyl- oder Methallyl-ester
- d8) Tetra- und Pentapolymeren aus
 - d8i) Crotonsäure oder Allyloxyessigsäure
 - d8ii) Vinylacetat oder Vinylpropionat
 - d8iii) verzweigten Allyl- oder Methallylestern
 - d8iv) Vinylethern, Vinylestern oder geradkettigen Allyl- oder Methallylestern
- d9) Crotonsäure-Copolymeren mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Ethylen, Vinylbenzol, Vinymethylether, Acrylamid und deren wasserlöslicher Salze

d10) Terpolymere aus Vinylacetat, Crotonsäure und Vinylestern einer gesättigten aliphatischen in α -Stellung verzweigten Monocarbonsäure

e) wasserlöslichen kationischen Polymeren aus der Gruppe der

- e1) quaternierten Cellulose-Derivate
- e2) Polysiloxane mit quaternären Gruppen
- e3) kationischen Guar-Derivate
- e4) polymeren Dimethyldiallylammoniumsalze und deren Copolymere mit Estern und Amiden von Acrylsäure und Methacrylsäure
- e5) Copolymere des Vinylpyrrolidons mit quaternierten Derivaten des Dialkylaminoacrylats und -methacrylats
- e6) Vinylpyrrolidon-Methoimidazoliumchlorid-Copolymere
- e7) quaternierter Polyvinylalkohol
- e8) unter den INCI-Bezeichnungen Polyquaternium 2, Polyquaternium 17, Polyquaternium 18 und Polyquaternium 27 angegeben Polymere.

8. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nicht den gesamten Formkörper umschließt.
9. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie nur die Flächen des Formkörpers bedeckt, in denen sich Öffnungen der Kavität(en) befinden.
10. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum weitere Aktivsubstanz enthalten ist.
11. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Aktivsubstanz in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form enthalten ist.

12. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 oder 11, dadurch gekennzeichnet, daß die weitere Aktivsubstanz in Partikelform, vorzugsweise in pulverförmiger, granularer, extrudierter, pelletierter, geprillter, geschuppter oder tablettierter Form, enthalten ist.
13. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von Formkörper zu Kavität 2:1 bis 100:1, vorzugsweise 3:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 4:1 bis 50:1 und insbesondere 5:1 bis 30:1, beträgt.
14. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Volumenverhältnis von dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum zu der in diesem Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 1,1:1 bis 50:1, besonders bevorzugt 1,2:1 bis 25:1 und insbesondere 1,3:1 bis 10:1 beträgt.
15. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das Gewichtsverhältnis von Formkörper zu der in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanz 1:1 bis 100:1, vorzugsweise 2:1 bis 80:1, besonders bevorzugt 3:1 bis 50:1 und insbesondere 4:1 bis 30:1 beträgt.
16. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Fläche der Öffnung(en) der Kavität(en) 1 bis 25 %, vorzugsweise 2 bis 20 %, besonders bevorzugt 3 bis 15 % und insbesondere 4 bis 10 % der Gesamtoberfläche des Formkörpers ausmacht.
17. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz schneller löst als der Basisformkörper.

18. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß sich die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz langsamer löst als der Basisformkörper.
19. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper eine Dichte oberhalb von 1000 kgdm^{-3} , vorzugsweise oberhalb von 1025 kgdm^{-3} , besonders bevorzugt oberhalb von 1050 kgdm^{-3} und insbesondere oberhalb von 1100 kgdm^{-3} aufweist.
20. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gerüststoffe in Mengen von 1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 95 Gew.-%, besonders bevorzugt von 10 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 85 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
21. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Phosphat(e), vorzugsweise Alkalimetallphosphat(e), besonders bevorzugt Pentanatrium- bzw. Pentakaliumtriphosphat (Natrium- bzw. Kaliumtripolyphosphat), in Mengen von 20 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise von 25 bis 75 Gew.-% und insbesondere von 30 bis 70 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
22. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Carbonat(e) und/oder Hydrogencarbonat(e), vorzugsweise Alkalicarbonate, besonders bevorzugt Natriumcarbonat, in Mengen von 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 40 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
23. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silikat(e), vorzugsweise Alkalisilikate, besonders bevorzugt kristalline oder amorphe Alkalidisilikate, in Mengen von 10 bis 60

Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 50 Gew.-% und insbesondere von 20 bis 40 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

24. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Gesamttensidgehalte unterhalb von 5 Gew.-%, vorzugsweise unterhalb von 4 Gew.-%, besonders bevorzugt unterhalb von 3 Gew.-% und insbesondere unterhalb von 2 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, aufweist.
25. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichmittel aus der Gruppe der Sauerstoff- oder Halogen-Bleichmittel, insbesondere der Chlorbleichmittel, unter besonderer Bevorzugung von Natriumperborat und Natriumpercarbonat, in Mengen von 2 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise von 5 bis 20 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
26. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Bleichaktivatoren aus den Gruppen der mehrfach acylierten Alkylendiamine, insbesondere Tetraacetythyldiamin (TAED), der N-Acylimide, insbesondere N-Nonanoylsuccinimid (NOSI), der acylierten Phenolsulfonate, insbesondere n-Nonanoyl- oder Isononanoyloxybenzolsulfonat (n- bzw. iso-NOBS) und n-Methyl-Morpholinium-Acetonitril-Methylsulfat (MMA), in Mengen von 0,25 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise von 0,5 bis 10 Gew.-% und insbesondere von 1 bis 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
27. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper Silberschutzmittel aus der Gruppe der Triazole, der Benzotriazole, der Bisbenzotriazole, der Aminotriazole, der Alkylaminotriazole und der Übergangsmetallsalze oder -komplexe, besonders bevorzugt Benzotriazol und/oder Alkylaminotriazol, in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,05 bis 4 Gew.-% und insbesondere von 0,5 bis 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.

28. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper weiterhin einen oder mehrere Stoffe aus den Gruppen der Enzyme, Korrosionsinhibitoren, Belagsinhibitoren, Cobuilder, Farb- und/oder Duftstoffe in Gesamtmengen von 6 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise von 7,5 bis 25 Gew.-% und insbesondere von 10 bis 20 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gewicht des Basisformkörpers, enthält.
29. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 28, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz mindestens einen Aktivstoff aus der Gruppe der Enzyme, Tenside, soil-release-Polymere, Desintegrationshilfsmittel, Bleichmittel, Bleichaktivatoren, Bleichkatalysatoren, Silberschutzmittel und Mischungen hieraus, umfaßt.
30. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 29, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Bleichaktivatoren enthält.
31. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 30, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Enzyme enthält.
32. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 31, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers verformbare Masse Korrosionsschutzmittel enthält.
33. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 32, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper oder die in dem durch die Folie und den

Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Bleichmittel enthält, während der andere Bereich des Formkörpers Tenside, vorzugsweise nichtionische Tenside, unter besonderer Bevorzugung alkoxylierter Alkohole mit 10 bis 24 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Alkylenoxideinheiten, enthält.

34. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 33, dadurch gekennzeichnet, daß der Basisformkörper und die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz denselben Wirkstoff in unterschiedlichen Mengen enthalten.
35. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 34, dadurch gekennzeichnet, daß die Folie, die die Kavität verschließt, eine Dicke von 1 bis 150 μm , vorzugsweise von 2 bis 100 μm , besonders bevorzugt von 5 bis 75 μm und insbesondere von 10 bis 50 μm , aufweist.
36. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 35, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikelgrößen zwischen 100 und 5000 μm , vorzugsweise zwischen 150 und 2500 μm , besonders bevorzugt zwischen 200 und 2000 μm und insbesondere zwischen 400 und 1600 μm , aufweist.
37. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikel umfaßt, die aus
- e) 0 bis 90 Gew.-% eines oder mehrerer Trägermaterialien,
 - f) 5 bis 50 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanzen mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 30°C,
 - g) 5 bis 50 Gew.-% eines oder mehrerer Aktivstoffe sowie
 - h) 0 bis 10 Gew.-% weiteren Wirk- und Hilfsstoffen
- bestehen.

38. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach Anspruch 37, dadurch gekennzeichnet, daß als Hüllsubstanz Paraffin(e) oder Polyalkylenglycole, insbesondere Polyethylenglycole in den Partikeln enthalten sind.
39. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 37 oder 38, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltenen Aktivsubstanzpartikel als Aktivstoffe nichtionische(s) Tensid(e) und/oder Bleichmittel und/oder Bleichaktivatoren und/oder Enzym(e) und/oder Korrosionsinhibitoren und/oder Duftstoffe enthalten.
40. Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 12 bis 36, dadurch gekennzeichnet, daß die in dem durch die Folie und den Formkörper umschlossenen Raum enthaltene Aktivsubstanz Partikel umfaßt, die aus
- d) 40 bis 99,5 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 97,5 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 95 Gew.-% und insbesondere 70 bis 90 Gew.-% einer oder mehrerer Hüllsubstanz(en), die einen Schmelzpunkt oberhalb von 30°C aufweist/aufweisen,
 - e) 0,5 bis 60 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 2,5 bis 30 Gew.-% und insbesondere 5 bis 25 Gew.-% einer oder mehreren in der/den Hüllsubstanz(en) dispergierten flüssigen Enzymzubereitung(en) sowie
 - f) 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 15 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0 bis 5 Gew.-% weiterer Trägermaterialien, Hilfs- und/oder Wirkstoffe
- bestehen.
41. Verfahren zur Herstellung von Wasch- und Reinigungsmittelformkörpern gekennzeichnet durch die Schritte
- f) Verpressen eines teilchenförmigen Vorgemischs zu einem verpreßten Teil (Basisformkörper), der mindestens eine Kavität aufweist,
 - g) optionales Einfüllen einer oder mehrerer Aktivsubstanzen in flüssiger, gelförmiger, pastöser oder fester Form in die besagte(n) Kavität(en),
 - h) optionales Aufbringen eines oder mehrerer Haftvermittler auf ein oder mehrere Flächen des Formkörpers

- i) Verschließen der Öffnungen der (befüllten) Kavitäten mit einer Folie
 - j) optionale Nachbehandlung einzelner Formkörperflächen oder des gesamten Formkörpers.
42. Verfahren nach Anspruch 41, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist.
43. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 oder 42, dadurch gekennzeichnet, daß das teilchenförmige Vorgemisch in Schritt a) Teilchengrößen zwischen 100 und 2000 μm , vorzugsweise zwischen 200 und 1800 μm , besonders bevorzugt zwischen 400 und 1600 μm und insbesondere zwischen 600 und 1400 μm , aufweist.
44. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 43, dadurch gekennzeichnet, daß die teilchenförmige(n) Zusammensetzung(en) in Schritt b) ein Schüttgewicht von mindestens 500 g/l, vorzugsweise mindestens 600 g/l und insbesondere mindestens 700 g/l aufweist/aufweisen.
45. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 44, dadurch gekennzeichnet, daß die Verpressung in Schritt a) bei Preßdrücken von 0,01 bis 50 kNcm^{-2} , vorzugsweise von 0,1 bis 40 kNcm^{-2} und insbesondere von 1 bis 25 kNcm^{-2} erfolgt.
46. Verfahren nach einem der Ansprüche 41 bis 45, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachbehandlung in Schritt e) im Aufbringen einer Coatingschicht auf den gesamten Formkörper besteht.
47. Kombination aus (einem) Wasch- und Reinigungsmittelformkörper(n) nach einem der Ansprüche 1 bis 40 und einem den oder die Wasch- und Reinigungsmittelformkörper enthaltenden Verpackungssystem, dadurch gekennzeichnet, daß das Verpackungssystem eine Feuchtigkeitsdampfdurchlässigkeitsrate von 0,1 $\text{g/m}^2/\text{Tag}$ bis weniger als 20 $\text{g/m}^2/\text{Tag}$ aufweist, wenn das Verpackungssystem bei 23°C und einer relativen Gleichgewichtsfeuchtigkeit von 85% gelagert wird.

48. Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 40 in die Dosierkammer der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf sich die Dosierkammer öffnet und der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.
49. Reinigungsverfahren zum Reinigen von Geschirr in einer Geschirrspülmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 40 mit oder ohne Dosierhilfe in den Spülraum der Spülmaschine einlegt und ein Spülprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.
50. Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 40 in die Einspülkammer der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper eingespült werden.
51. Waschverfahren zum Waschen von Textilien in einer Haushaltswaschmaschine, dadurch gekennzeichnet, daß man einen oder mehrere Wasch- und Reinigungsmittelformkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 40 mit oder ohne Dosierhilfe in die Waschtrommel der Waschmaschine einlegt und ein Waschprogramm ablaufen läßt, in dessen Verlauf der bzw. die Formkörper aufgelöst werden.

PCT/EP 00/06321

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C11D17/00 C11D17/04

B. FIELDS SEARCHED

IPC 7 C11D

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26 November 1992 (1992-11-26)	1,7, 10-18, 20,21, 24,25, 29,34, 37-39, 48-51 3,22,23, 28, 30-33, 40,41
	page 23, line 35 -page 24, line 9; figure 6; examples 1-3	
	-- -/--	

Y Patent family members are listed in annex.

'&' document member of the same patent family

Saunders, T

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/EP 00/06321

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 92 20775 A (ECOLAB INC) 26 November 1992 (1992-11-26)	1, 3-5, 7, 13, 16, 20, 21, 24, 25, 48-51
A	page 1, line 4 - line 10 page 17, line 24 - page 18, line 15 page 24, line 10 - line 19; claims 1, 2; figures 1, 4; examples 3, 5	22, 23, 28, 33, 41, 43
A	WO 99 27067 A (PROCTER & GAMBLE) 3 June 1999 (1999-06-03) cited in the application	1, 2, 10-12, 17-34, 36-46, 48-51
A	page 75, paragraph 2 - paragraph 4; examples 1, 2 WO 98 40464 A (UNILEVER) 17 September 1998 (1998-09-17) abstract	47

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/06321

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9220774	A	26-11-1992	AT 121128 T	15-04-1995
			AU 661491 B	27-07-1995
			AU 2007592 A	30-12-1992
			CA 2107356 A	15-11-1992
			DE 69202055 D	18-05-1995
			DE 69202055 T	24-08-1995
			DK 585363 T	04-09-1995
			EP 0585363 A	09-03-1994
			ES 2073302 T	01-08-1995
			JP 7500850 T	26-01-1995
			MX 9202256 A	01-08-1993
			NZ 242700 A	28-03-1995
WO 9220775	A	26-11-1992	US 5316688 A	31-05-1994
			AT 125565 T	15-08-1995
			AU 659848 B	01-06-1995
			AU 2016292 A	30-12-1992
			CA 2104880 A	15-11-1992
			DE 69203721 D	31-08-1995
			DE 69203721 T	11-01-1996
			DK 585352 T	27-12-1995
			EP 0585352 A	09-03-1994
			ES 2078049 T	01-12-1995
			GR 3017791 T	31-01-1996
			JP 6507667 T	01-09-1994
			MX 9202257 A	01-08-1993
			NZ 242699 A	22-12-1994
WO 9927067	A	03-06-1999	DE 29823750 U	13-01-2000
			EP 0960188 A	01-12-1999
			ES 2142784 T	01-05-2000
WO 9840464	A	17-09-1998	AU 6827898 A	29-09-1998
			EP 0973860 A	26-01-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06321

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C11D17/00 C11D17/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 20774 A (ECOLAB INC) 26. November 1992 (1992-11-26)	1,7, 10-18, 20,21, 24,25, 29,34, 37-39, 48-51
A	Seite 23, Zeile 35 -Seite 24, Zeile 9; Abbildung 6; Beispiele 1-3	3,22,23, 28, 30-33, 40,41
	— -/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. September 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/09/2000

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Saunders, T

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 92 20775 A (ECOLAB INC) 26. November 1992 (1992-11-26)	1,3-5,7, 13,16, 20,21, 24,25, 48-51
A	Seite 1, Zeile 4 - Zeile 10 Seite 17, Zeile 24 -Seite 18, Zeile 15 Seite 24, Zeile 10 - Zeile 19; Ansprüche 1,2; Abbildungen 1,4; Beispiele 3,5	22,23, 28,33, 41,43
A	WO 99 27067 A (PROCTER & GAMBLE) 3. Juni 1999 (1999-06-03) in der Anmeldung erwähnt	1,2, 10-12, 17-34, 36-46, 48-51
A	Seite 75, Absatz 2 - Absatz 4; Beispiele 1,2 WO 98 40464 A (UNILEVER) 17. September 1998 (1998-09-17) Zusammenfassung	47

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/06321

Im Recherchenbericht angeführtes Pat. ndokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(r) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9220774 A	26-11-1992	AT 121128 T	15-04-1995
		AU 661491 B	27-07-1995
		AU 2007592 A	30-12-1992
		CA 2107356 A	15-11-1992
		DE 69202055 D	18-05-1995
		DE 69202055 T	24-08-1995
		DK 585363 T	04-09-1995
		EP 0585363 A	09-03-1994
		ES 2073302 T	01-08-1995
		JP 7500850 T	26-01-1995
		MX 9202256 A	01-08-1993
		NZ 242700 A	28-03-1995
WO 9220775 A	26-11-1992	US 5316688 A	31-05-1994
		AT 125565 T	15-08-1995
		AU 659848 B	01-06-1995
		AU 2016292 A	30-12-1992
		CA 2104880 A	15-11-1992
		DE 69203721 D	31-08-1995
		DE 69203721 T	11-01-1996
		DK 585352 T	27-12-1995
		EP 0585352 A	09-03-1994
		ES 2078049 T	01-12-1995
		GR 3017791 T	31-01-1996
		JP 6507667 T	01-09-1994
		MX 9202257 A	01-08-1993
		NZ 242699 A	22-12-1994
WO 9927067 A	03-06-1999	DE 29823750 U	13-01-2000
		EP 0960188 A	01-12-1999
		ES 2142784 T	01-05-2000
WO 9840464 A	17-09-1998	AU 6827898 A	29-09-1998
		EP 0973860 A	26-01-2000